

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Jochen Bautz

aus Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2006

Untersuchungen zu

Mechanismus und Intermediaten

in der nicht-Häm Eisen-Oxidationskatalyse

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
Prof. Dr. Lutz H. Gade

Kurzzusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Reaktivität von nicht-Häm Eisen(II)-Komplexen mit Sauerstoffderivaten untersucht. Als Liganden dienten substituierte 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanone, so genannte Bispidone. Die verwendeten tetra- und pentadentaten Liganden L, L_o und L_u besitzen ein N₄ bzw. N₅ Donorset und zeichnen sich durch ihre hohe Rigidität und Präorganisation aus. Die untersuchten Eisen(II)-Komplexe liegen dicht an der Grenze zwischen high- und low-spin Zustand und weisen interessante magnetische Eigenschaften auf.

In einem Teil der Arbeit geht es um die katalytische Oxidation von Olefinen. Man beobachtet bei Zugabe von Wasserstoffperoxid sowohl eine *cis*-Dihydroxilierung als auch die Epoxidierung der eingesetzten Substrate. Es konnte gezeigt werden, dass hierbei zwei unterschiedliche Reaktionswege beschritten werden. So wird in das Epoxid ein hoher Anteil von Sauerstoff aus der Luft eingebaut, während der im Diol gefundene Sauerstoff beider Alkoholfunktionen fast ausschließlich aus dem eingesetzten Wasserstoffperoxid stammt. Zusammenfassend ließ sich ein Mechanismusvorschlag formulieren, der alle bisher gemachten Beobachtungen erklärt.

Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von reaktiven Eisen-Sauerstoff Intermediaten. Hier waren besonders die Untersuchungen zu einer Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung von Interesse. Belegt durch eine Reihe von spektroskopischen Methoden wie Resonanz-Raman- und ESR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung abhängig von Lösungsmittel und Temperatur wahlweise im low-spin ($S = 0.5$) oder high-spin ($S=2.5$) Zustand vorliegen. Auch war es durch DFT-Rechnungen zu dieser Spezies möglich, die gemessenen Schwingungsspektren in hohen bis sehr hohen Übereinstimmungen zum Experiment vorherzusagen. Ebenfalls konnte die relative Nähe zur Spin-Crossover-Grenze gut reproduziert werden. Insgesamt zeigte sich, dass sich die verwendeten Methoden gut zur Beschreibung von nicht-Häm Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen eignen.

Der letzte Teil der Arbeit beschreibt Untersuchungen zu einer hochvalenten Eisen(IV)oxo-Verbindung in Wasser. Diese Verbindung bildet sich nach der Zugabe von Iodosobenzol zu einer wässrigen Lösung des Eisen(II)-Komplexes in hoher Ausbeute und wurde mittels UV-Vis- und Mössbauer-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Dieselbe Spezies bildet sich auch bei Zugabe von Wasserstoffperoxid zur wässrigen Eisen(II)-Komplexlösung in einem pH-Bereich von $\text{pH} = 2$ bis 7. Damit ist erstmals die Existenz einer hochvalenten Eisenspezies unter Fenton-Bedingungen nachgewiesen worden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Bildung dieser Spezies direkt von Eisen(II) über eine zwei Elektronen-Oxidation mittels heterolytischer Bindungsspaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung des koordinierten Wasserstoffperoxids erfolgt.

Abstract

In this thesis the reactivity of novel non-hem iron(II) complexes with oxygen was examined. Substituted 3,7 diazabicyclo[3.3.1]nonanones, so called bispidones, were used. These tetra- and pentadentate ligands have a N_4 or N_5 donor set and are known for their high rigidity and preorganization. The investigated iron(II) complexes are shown to be close to the spin crossover limit and, therefore, show an interesting magnetic behavior.

One part of this work deals with the catalytic oxidation of olefins. With hydrogen peroxide both, a *cis*-dihydroxylation and an epoxidation of the used substrates are observed. The formation of the epoxide uses dioxygen from the air, as shown by labeling experiments using $^{18}O_2$. In contrast, the oxygen of the diol arises exclusively from hydrogen peroxide, as shown by labeling experiments with $H_2^{18}O_2$. Based on these observations a mechanistic scheme is suggested.

Another part of this thesis deals with the characterization of iron-oxygen intermediates. An iron(III) alkylperoxo species, with interesting magnetic properties is described. By variation of temperature and solvent it was possible to adjust the spin state to low or high spin. This was shown by resonance Raman and EPR spectroscopy. By DFT calculations the vibrational spectra of the high and low spin forms could be predicted. Also, the energy difference between the two spin states was reproduced with high accuracy. The used methods are shown to lead to a good description of iron(III) oxygen intermediates.

Finally, a high valent iron(IV)oxo species is described in water. The high valent ferryl complex is observed after reaction of iodosobenzene with the iron(II) bispidine complex in water. It was characterized by UVVis and Mössbauer spectroscopy. The species is stable for days at room temperature. The same species is obtained in a reaction of hydrogen peroxide with the iron(II) complex in water in the pH range from 2 to 7. This is the first observation of a high valent iron species under Fenton-type conditions. It could be shown, that this species is formed by two consecutive homolytic or one heterolytic bond cleavage steps involving the H_2O_2 coordinated to the iron(II) center.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2003 bis Februar 2006 unter Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Ein Teil der Experimente wurde im Rahmen zweier Forschungsaufenthalte von September bis Dezember 2004 und von Februar bis April 2005 an der University of Minnesota in Minneapolis unter der Betreuung von Prof. Dr. Lawrence Que Jr. durchgeführt.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Heidelberg im Februar 2006

Vielen Dank an ...

Prof. Dr. Peter Comba für das interessante Thema und die Flexibilität hierin, für die eröffneten Möglichkeiten und die gewährte Unterstützung,

Prof. Dr. Lawrence Que, Jr. für die freundliche Aufnahme in seine Gruppe und die produktive Zeit in Minneapolis,

Annika Langguth für die immerwährende Unterstützung, Aufmunterung und Motivation auch und vor allem auf nicht chemischen Gebieten,

Dr. Marion Kerscher, Dr. Bodo Martin und **Maik Jakob** für unzählige wissenschaftliche und administrative Hilfestellungen und so manche Diskussion,

den gesamten **Arbeitskreis Comba** für die schöne Zeit und so manches Bier nach Feierabend

und besonders meinen Eltern, **Ilse** und **Hans-Ulrich Bautz**, ohne die mein Wunsch Chemie zu studieren, nie in Erfüllung hätte gehen können.

I. Inhaltsverzeichnis

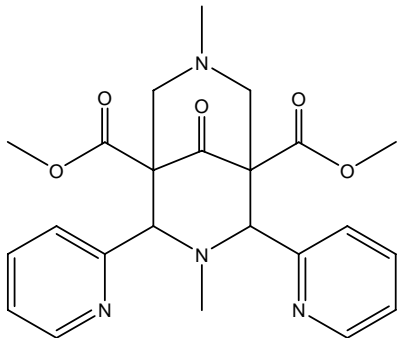
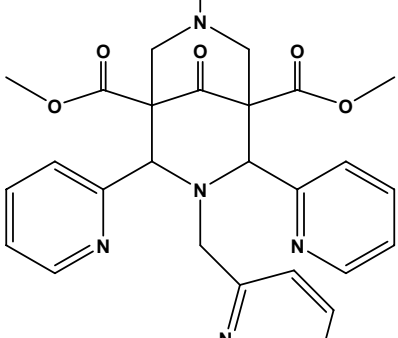
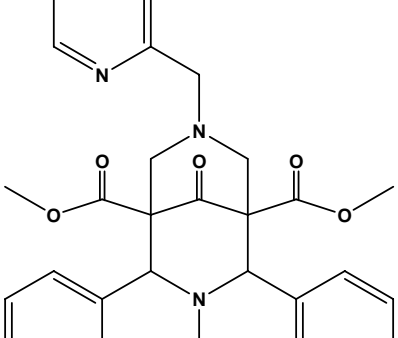
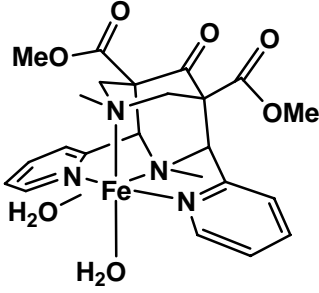
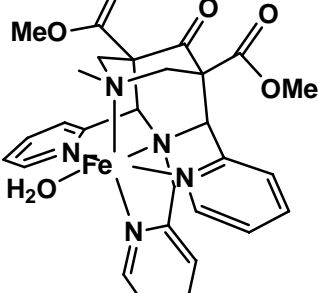
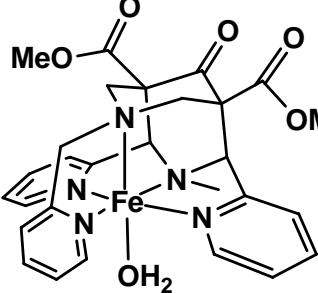
1. Einleitung	1
2. Eisen(II)-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden.....	3
2.1. Das 3,7-Diazacyclo[3.3.1]nonan Grundgerüst.....	3
2.2. Eisen(II)-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Bispidonliganden	5
2.2.1. Der Eisen(II)-Komplex des tetradentaten Bispidonliganden L.....	6
2.2.2. Die Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten Bispidonliganden L _o und L _u	8
3. Eisenkatalysierte Oxidation von Olefinen.....	10
3.1. Kenntnisstand	10
3.2. Oxidation von Olefinen.....	12
3.2.1. Allgemeine Reaktionsbedingungen.....	12
3.2.2. Variation der Reaktionszeit.....	13
3.2.3. Variation der Temperatur	15
3.2.4. Verwendung von ¹⁸ O-markierten Sauerstoffquellen.....	17
3.2.5. Untersuchung zu Regio- und Stereoselektivität	18
3.2.6. Untersuchung zum Einfluss von 1-Methylimidazol.....	21
3.3. Katalase-Aktivität von [Fe(L)(H ₂ O) ₂] ²⁺ in Wasser	22
3.4. Zusammenfassung der Katalyseexperimente	23
4. Untersuchung reaktiver Eisen-Sauerstoff-Zwischenstufen.....	26
4.1. Kenntnisstand	26
4.2. Reaktion von [Fe ^{II} (L)(solv.) ₂] ²⁺ mit Superoxid.....	28
4.3. Reaktion von [Fe ^{II} (L)(solv.) ₂] ²⁺ mit ^{tert} Butylhydroperoxid	34
4.4. Analyse der Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung mittels DFT Methoden.....	46
5. Bildung einer Eisen(IV)oxo-Verbindung in Wasser.....	51
5.1. Kenntnisstand	51
5.2. Charakterisierung einer hochvalenten Eisen(IV)-Verbindung in Wasser.....	53
5.3. Reaktion von Wasserstoffperoxid mit [Fe ^{II} (L _u)] ²⁺	57
5.3.1. Untersuchung in reinem Wasser	57
5.3.2. Untersuchung in wässriger saurer Lösung	61
5.3.3. Untersuchung in Acetat- und Citrat-Pufferlösungen.....	64
5.3.4. Untersuchung in basischer Lösung	67

5.4. Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_o)]^{2+}$ mit Wasserstoffperoxid	71
6. Zusammenfassung	73
7. Experimenteller Teil	77
7.1. Allgemeines	77
7.2. Synthese und Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe	80
Allgemeine Arbeitsvorschrift	80
7.2.1. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80
7.2.2. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$	80
7.2.3. $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$	81
7.2.4. $[\text{Fe}(\text{L}_o)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	82
7.3. Katalytische Oxidation von Olefinen	83
7.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift	83
7.3.2. Oxidation von Cycloocten, variable Temperatur	83
7.3.3. Oxidation von Cycloocten, Verwendung von ^{18}O markierten Substanzen	84
7.3.4. Oxidation von Cycloocten, variable Reaktionszeit	85
7.3.5. Oxidation von <i>cis</i> -2-Hepten, variable Temperatur	86
7.3.6. Oxidation von Cycloocten in Gegenwart von 1-Methylimidazol	87
7.3.7. Messung der Katalase-Aktivität in Wasser	87
7.4. Reaktive Eisen-Sauerstoff Intermediate	88
7.4.1. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit Wasserstoffperoxid und Iodosobenzol	88
7.4.2. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit Superoxid	88
7.4.3. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit Alkylhydroperoxid	89
7.5. Bildung einer Eisen(IV)oxo-Verbindung in Wasser	93
7.5.1. Bildung der Fe^{IV} oxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$ mit Iodosobenzol	93
7.5.2. Bildung der Fe^{IV} oxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$ mit H_2O_2	93
7.5.3. Bildung der Fe^{III} peroxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_u)(\text{O}_2)]^+$ mit KO_2	97
7.5.4. Bildung der Fe^{III} peroxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_u)(\text{O}_2)]^+$ mit H_2O_2	98
7.5.5. Stabilität der Fe^{IV} oxo-Verbindung in basischem Milieu	98
7.5.6. Bildung der Fe^{IV} oxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_o)(\text{O})]^{2+}$	98
8. Literatur	99

II. Abkürzungen

a.u.	atomic units
B.M.	Bohrsches Magneton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ϵ	Extinktionskoeffizient
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectroscopy
eq	Äquivalente
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
hs	high-spin
mCPBA	meta-Chlorperbenzoic acid
Me	Methyl
n.f.	nicht feststellbar
ls	low-spin
OTf	Triflat
PhIO	Iodosobenzol
Py	Pyridin
RC	Retention der Konfiguration
rt	Raumtemperatur
solv.	Solventmolekül
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
tpa	tris-(2-Pyridylmethyl)amin
TON	Turn Over Number

III. Verwendete Liganden und Komplexe

		
L	L_u	L_o
		
[Fe(L)(H₂O)₂]²⁺	[Fe(L_u)(H₂O)]²⁺	[Fe(L_o)(H₂O)]²⁺

1. Einleitung

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff stellt eines der Probleme dar, welches die Natur im Zuge der Evolution elegant zu lösen gelernt hat, während der Mensch, vor allem der im Labor arbeitende Chemiker, die Natur nur staunend beobachten und von ihr lernen kann.

Insbesondere die selektive Oxidation von kleinen organischen Molekülen stellt uns bis heute vor große Probleme, die sich meist nur umständlich, teuer und unter Verwendung ökologisch bedenklicher Katalysatoren lösen lassen. Der Natur hingegen gelingt es mittels eines aufwendigen „Liganden“ (Protein) auch ökologisch unbedenkliche Metalle wie Kupfer und Eisen entsprechend zu aktivieren. In den letzten Jahren allerdings wurden gerade auf diesem Gebiet der bioanorganischen Eisen-Sauerstoffchemie sowohl bei enzymatischen Prozessen als auch bei Modellverbindungen große Fortschritte erzielt. So gelang es in unterschiedlichen Systemen eine Reihe von reaktiven Zwischenstufen abzufangen und zu charakterisieren^[1-4]. Hierbei konnten vor allem drei aktive Strukturen, nämlich Eisen(III)hydroperoxo- (1-1a), Eisen(III)peroxo- (1-1b) und Eisen(IV)oxo-Einheiten (1-1c), identifiziert werden.

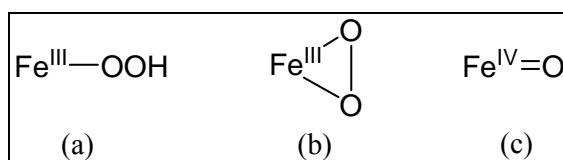


Abb. 1-1: Bekannte Eisen-Sauerstoff-Intermediate

Ein Meilenstein auf dem Weg dorthin war die Charakterisierung verschiedener Zwischenstufen im katalytischen Zyklus des Eisen-Porphyrin Systems Cytochrom P450^[3, 5]. Bei Cytochrom P450 handelt es sich um eine in der Leber vorkommende Monooxygenase der Klasse der Häm-Eisenenzyme, welche in der Lage ist, unspezifisch kleine organische Moleküle zu epoxidieren und zu hydroxylieren. In diesem System konnte sowohl die Existenz einer Eisen(III)hydroperoxo- als auch das Vorkommen einer hochvalenten Eisenoxo-Spezies belegt werden^[3, 5].

Eine weitere Klasse bilden so genannte nicht-Häm Eisenenzyme. Auch diese sind in der Lage, organische Moleküle zu oxidieren. Sie besitzen, statt eines Porphyrinliganden

unterschiedliche, meist stickstoffhaltige Donoren, welche durch Schwefel- und Carboxylatgruppen unterstützt werden.

Eine hierbei wichtige nicht-Häm Eisenenzymfamilie sind Rieske-Dioxygenasen. Diese sind als einzige in der Lage Doppelbindungen direkt zu dihydroxylieren^[6-8]. Damit spielen sie beim Abbau aromatischer Verbindungen im Boden eine wichtige Rolle^[9, 10]. Rieske-Dioxygenasen bestehen aus einem mononuklearen Eisen(II)-Zentrum, welches durch zwei Histidingruppen und eine Carboxylgruppe koordiniert ist^[11, 12]. Der detaillierte Mechanismus ist bislang nicht bekannt. Allerdings konnte durch Markierungsexperimente mit H_2^{18}O der Einbau von Sauerstoff aus umgebendem Wasser in das Produkt nachgewiesen werden^[13]. Folglich muss eine der im Zuge der Reaktion auftretenden Spezies in der Lage sein, Wasser mit der Umgebung auszutauschen, was auf die Existenz einer hochvalenten Eisenzwischenstufe hindeutet.

Beide hier vorgestellten Systeme kommen in der Natur vor und bestehen entsprechend aus großen Biomolekülen. Das aktive Zentrum entspricht allerdings, vereinfacht ausgedrückt, in allen Fällen einer Eisenkoordinationsverbindung mit meist Stickstoff- und Carboxylat-Donoren. Hiervon inspiriert, versuchen Chemiker entsprechende Struktur- oder besser Funktionsmodelle zu entwickeln, die die Eigenschaften der natürlich vorkommenden Enzyme nachbilden. Häufiges Ziel ist hierbei die Entwicklung neuer homogener Katalysatoren. Von dem dadurch bedingten aktiven Austausch zwischen klassischer Koordinationschemie und Bioanorganik profitieren beide Gebiete, da einerseits eine umfangreichere Kenntnis der Natur hilft, bessere Katalysatoren für das Labor zu entwickeln und andererseits Erkenntnisse im Bereich der Modellkomplexe helfen, die Natur besser zu verstehen.

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zu einer vergleichsweise neuen Gruppe von nicht-Häm Eisen(II)-Modellverbindungen, so genannte Eisenbispidonkomplexe. Diese Verbindungen sind in der Lage, in Gegenwart von Wasserstoffperoxid Olefine zu *cis*-Diolen und Epoxiden zu oxidieren. Hierzu wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt und die Charakterisierung reaktiver Sauerstoff-Zwischenstufen vorgenommen.

2. Eisen(II)-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden

2.1. Das 3,7-Diazacyclo[3.3.1]nonan Grundgerüst

Das 3,7-Diazacyclo[3.3.1]nonan Grundgerüst besitzt eine adamantanoide Struktur und somit ein starres Rückrat. Je nach Derivat ist die Einführung von zwei bis sechs Donorfunktionen möglich. Die Synthese erfolgt durch zwei aufeinander folgende Mannichkondensationen. Sie wurde erstmals im Jahre 1930 beschrieben^[14]. Im ersten Schritt erfolgt der Ringschluss zum Piperidon, im nächsten wird der zweite Zyklus aufgebaut. Man erhält auf diese Weise ein „Bis-Piperidon“, Bispidon genannt. Durch Variation von Aldehyd- und Aminkomponenten lässt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Derivate darstellen (vgl. Abb. 2-2)^[15-18]. Diese Derivate sind nicht nur von pharmazeutischem Interesse^[19-21], sie stellen auch eine interessante Klasse von Liganden für Übergangsmetalle, von Vanadium bis Zink, dar^[22, 23].

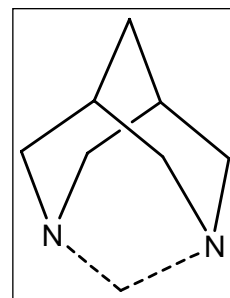


Abb. 2-1:
Bispidongerüst

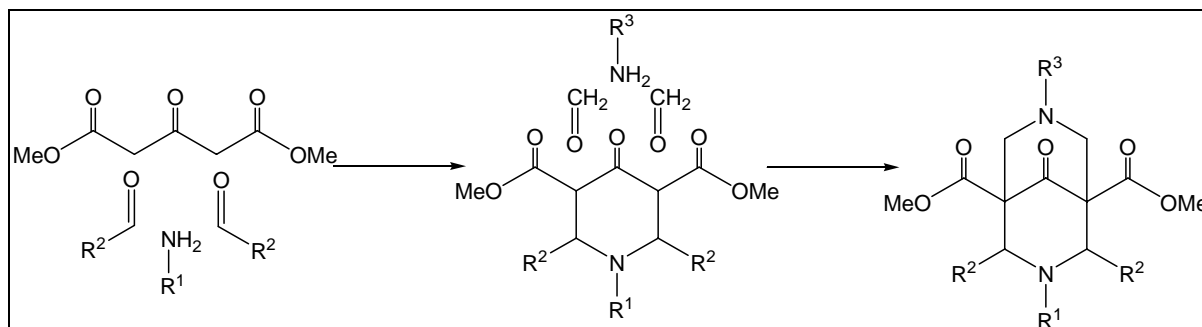


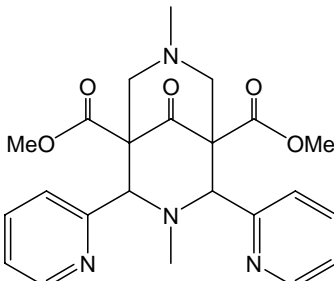
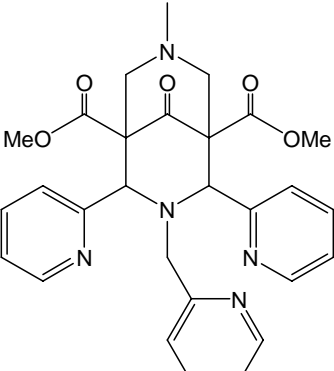
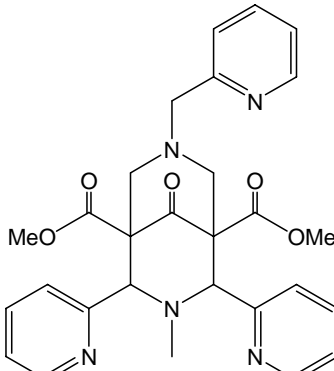
Abb. 2-2: Synthese von Bispidonliganden

Bedingt durch das starre Ligandenrückgrad kommt es zu verschiedenen interessanten Phänomenen. So zeigen die Stabilitätskonstanten des hexadentateten Bispidonliganden ($R^1 = R^3 = \text{Et-Py}$) mit $\text{Co} > \text{Ni} \ll \text{Cu} > \text{Zn}$ einen anderen Verlauf, als dies durch die Irving-Williams-Reihe^[24, 25] vorhergesagt wird^[22].

2. Eisen(II)-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden

Die Übergangsmetallkomplexe der Bispidone finden Anwendung als homogene Katalysatoren^[26-28], als Lanthanoiden-Shift-Reagenzien^[29] und als Bleichmittel in der Waschmittelindustrie^[30].

Tab. 2-1: Verwendete Bispidon-Liganden

		
L	L _u	L _o

Im Folgenden werden die Eisenkomplexe des tetradentaten Liganden L und der beiden isomeren, pentadentaten Liganden L_o und L_u eingehend diskutiert.

2.2. Eisen(II)-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Bispidonliganden

Zur Synthese der Eisen(II)-Komplexe löst man den Liganden in Acetonitril, gibt ein Äquivalent einer Lösung des gewünschten Eisensalzes – ebenfalls in Acetonitril – zu und rührt die gelbe Lösung bei Raumtemperatur für mehrere Stunden. Zur Isolation des Produktes wird ein Teil des Lösungsmittels entfernt und die verbleibende Lösung mit Diethylether oder Ethylacetat versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird noch einmal umkristallisiert. Man erhält so die gelben bis rotbraunen Koordinationsverbindungen.

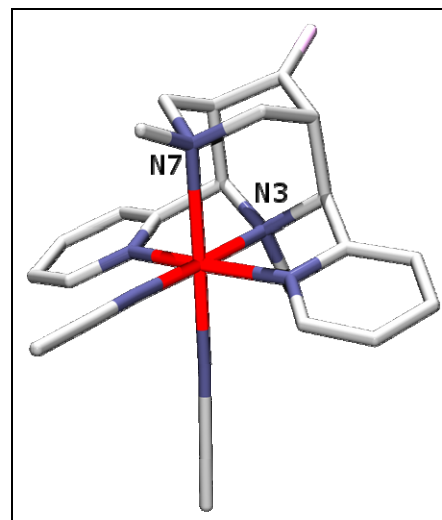


Abb. 2-3: $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$

Betrachtet man die bekannten Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexe^[31] fällt auf, dass die beiden Koordinationsstellen *trans* der tertiären Amine nicht äquivalent sind (Tab. 2-2). Innerhalb der durch die zwei *trans*-ständigen Pyridine und dem tertiären Amin (N^3) aufgespannten Ebene werden Koliganden (oder im Falle des $\text{Fe}(\text{L}_o)$ -Systems der Pyridinrest) sehr stark gebunden, was an der kurzen Bindungslänge deutlich wird. Koliganden (oder im Falle des $\text{Fe}(\text{L}_u)$ -Systems der Pyridinrest), die sich senkrecht zu dieser Ebene und damit *trans* zum zweiten tertiären Amin (N^7) befinden, werden hingegen deutlich schwächer gebunden.

Tab. 2-2: Kristallstrukturdaten bekannter Eisen(II)bispidon-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden

	Fe- N^3	Fe- N^7	Fe-Py ^O / L ³	Fe-Py ^U / L ⁷
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]$	2.274(2)	2.454(2)	1.971(2)	2.121(2)
$[\text{Fe}(\text{L}_o)(\text{SO}_4)]$	2.194(2)	2.362(2)	2.134(2)	2.416(1)
$[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{SO}_4)]$	2.231(2)	2.261(2)	1.968(2)	2.186(2)

In den Komplexen der pentadentaten Liganden L_o und L_u wird je eine der beiden Koordinationsstellen *trans* zu einem der tertiären Aminen durch ein weiteres Pyridin besetzt. Somit kann selektiv entweder die labile oder die stabile Seite blockiert werden. Durch

Koordination an der stabilen Seite, *trans* zu N^3 , werden weitere Koliganden (oder auch Substrate) nur noch labil gebunden. Man erhält auf diese Weise ein reaktives System, das sich durch eine hohe katalytische Aktivität (z.B. in der Oxidationskatalyse) auszeichnet. Im Gegensatz hierzu ist es auch möglich, die labile Seite zu blockieren. Das resultierende System zeigt eine ähnliche Selektivität und Produktverteilung in der Katalyse wie $Fe(L_o)$, allerdings reagiert es deutlich langsamer. So muss hier die siebenfache Reaktionszeit eingeplant werden, um in der Katalyse die gleiche Ausbeute zu erhalten. Die kleinere Reaktivität des $Fe(L_u)$ -Systems kann aber ausgenutzt werden, um reaktive und eigentlich kurzlebige Zwischenstufen abzufangen und zu charakterisieren^[32].

2.2.1. Der Eisen(II)-Komplex des tetradentaten Bispidonliganden L

Mit dem tetradentaten Liganden L bilden Eisen(II)-Salze an der Luft stabile, verzerrt oktaedrische Komplexe. Die beiden vakanten, zueinander *cis*-ständigen Koordinationsstellen werden hierbei von Lösungsmittelmolekülen oder den verwendeten Gegenionen besetzt. Die beobachtete Geometrie ist, wie bereits beschrieben, leicht tetragonal verzerrt, da die Bindungen senkrecht zur Pyridinebene leicht elongiert sind.

Die Messung des magnetischen Moments identifiziert $[Fe(L)(MeCN)_2]^{2+}$ in Acetonitril mit einem magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 4.9$ B.M. eindeutig als high-spin Eisen(II)-Komplex ($^5T_{2g}$ in O_h Symmetrie), mit einem leichten Anteil der low-spin Konfiguration ($^1A_{1g}$ in O_h Symmetrie). $[Fe(L)(MeCN)_2]^{2+}$ befindet sich dicht an der Grenze zum Spin-Crossover^[31]. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Messung temperaturabhängiger optischer Spektren (Abb. 2-4). Die beiden Banden bei 373 nm und 550 nm, die dem low-spin Zustand zugeordnet werden^[31], verstärken sich deutlich beim Abkühlen. Man erkennt, dass es sich bei der 473 nm-Bande um drei Banden mit $\lambda = 346, 385$ und 424 nm handelt.

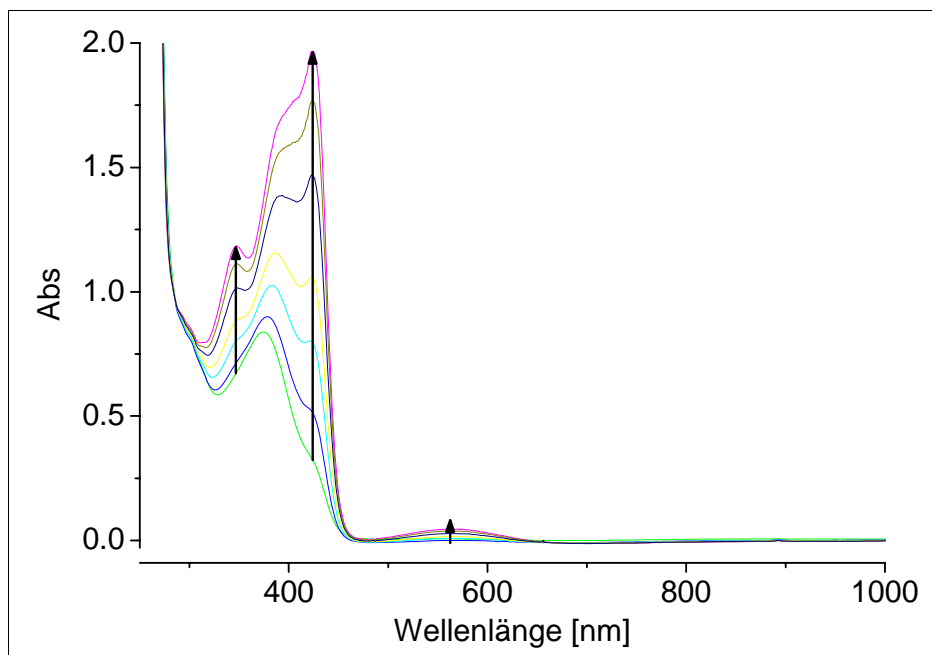


Abb. 2-4: Temperaturabhängigkeit des optischen Spektrums von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN beim Abkühlen von $+25^\circ\text{C}$ auf -44°C

In einer temperaturabhängigen Messung mittels der Evans-Methode im NMR-Spektrometer ist eine Abnahme des magnetischen Moments mit der Temperatur zu beobachten. Vergleicht man die Abnahme des magnetischen Moments mit der Zunahme der Absorption im UV-Vis-Spektrum im Bereich von 380 nm, erkennt man einen identischen Verlauf (Abb. 2-5). Somit konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Veränderung im optischen Spektrum tatsächlich auf eine höhere Population des low-spin Zustandes zurückzuführen ist. Man befindet sich bei diesem Komplex tatsächlich in der Nähe der Spin-Crossover-Grenze.

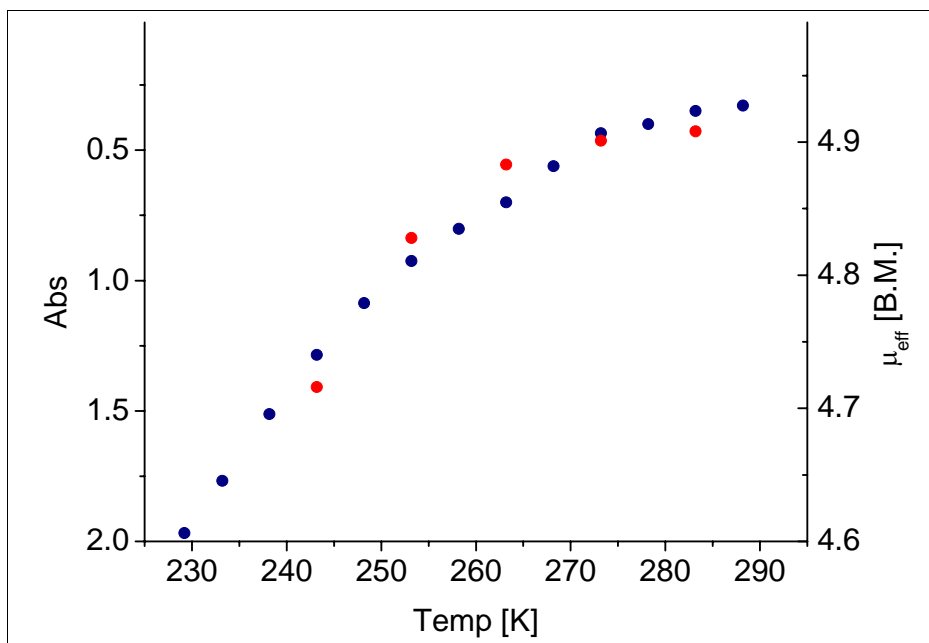


Abb. 2-5: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes und der Absorption bei 380 nm von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN in einem Bereich von +25 bis -40°C

Wird der Versuch in anderen Lösungsmitteln als Acetonitril durchgeführt, beobachtet man keine oder nur eine deutlich geringere Änderung des optischen Spektrums mit der Temperatur. Offensichtlich sind zwei koordinierte Acetonitrilmoleküle als Liganden mit starkem Ligandenfeld notwendig, um eine entsprechend hohe Ligandenfeldaufspaltung zu gewährleisten.

2.2.2. Die Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten Bispidonliganden L_o und L_u

Auch die Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten Liganden L_o und L_u koordinieren, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, in einer verzerrt oktaedrischen Geometrie. Auch hier wird die vakante Position mit einem Solvensmolekül oder dem Gegenion besetzt. Auffällig ist die unterschiedlich starke Farbigkeit der Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln. Diese reicht von hellgelb ($[\text{Fe}(\text{L}_o)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in H_2O) bis dunkelbraun ($[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{MeCN})]^{2+}$ in Acetonitril).

2. Eisen(II)-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden

Auch bei diesen Komplexen ändert sich das magnetische Moment in verschiedenen Lösungsmitteln. Besonders auffällig ist dies bei der Messung des NMR-Spektrums von $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$. Dieser Komplex liegt in Acetonitril als diamagnetische low-spin, in Methanol und Wasser als paramagnetische high-spin Eisen(II)-Verbindung vor.

Tab. 2-3: Magnetische Momente der Eisen(II)bispidon-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}_o)(\text{solv.})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{solv.})]^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei rt

	d^3 -MeCN	d^4 -MeOH	D_2O
$[\text{Fe}(\text{L}_o)](\text{BF}_4)_2$	4.44	4.74	5.36
$[\text{Fe}(\text{L}_u)](\text{BF}_4)_2$	diamagnetisch	4.48	5.04

Weiterhin zeigt sich erneut, dass die beiden, im tetradentaten Komplex freien Koordinationsstellen *trans* der tertiären Amine nicht äquivalent sind. Das Hinzufügen eines Pyridinrestes *trans* zu N^7 ($[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{solv.})]^{2+}$) hat einen stärkeren Einfluss auf das Ligandenfeld als die Koordination desselben *trans* zu N^3 ($[\text{Fe}(\text{L}_o)(\text{solv.})]^{2+}$).

3. Eisenkatalysierte Oxidation von Olefinen

3.1. Kenntnisstand

Die Erforschung der Mechanismen zur Sauerstoffaktivierung bei der eisenkatalysierten Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist aktuell ein reges Feld der Forschung sowohl in den Bereichen der Bioanorganik als auch der Katalyse, was eine Reihe von Übersichtsartikeln in den letzten Jahren zeigt^[1, 2, 4, 33, 34]. So sind Enzyme mit den Fähigkeiten zur Aktivierung von C-H Bindungen, zur Epoxidierung und zur *cis*-Dihydroxylierung organischer Substrate nicht nur seit längerem bekannt, sondern ihre Mechanismen und auftretende Zwischenstufen werden auch intensiv untersucht. Die ersten beiden der genannten Umwandlungen, die Aktivierung von C-H Bindungen und die Epoxidierung, können sowohl von der Familie der Häm-Eisenenzyme, wie Cytochrom P450^[35], als auch von der Gruppe der nicht-Häm Eisenenzyme, wie Methanmonooxygenase^[36], katalysiert werden. Die *cis*-Dihydroxylierung von Doppelbindungen ist bisher nur von nicht-Häm Eisenenzymen bekannt. So sind Rieske-Dioxygenasen in der Lage, selbst Aromaten anzugreifen und zu dihydroxylieren. Sie stellen den ersten und damit entscheidenden Schritt im biologischen Abbau von aromatischen Verbindungen im Boden dar^[37].

Viele der heute anerkannten Erkenntnisse im Bereich der Eisen-Oxidationskatalyse stammen aus Untersuchungen von Cytochrom P450, einem der bestuntersuchtesten Häm-Eisenenzyme. Der hier ermittelte Katalysezyklus^[3, 5] wird häufig auch auf nicht-Häm Enzyme ausgeweitet. Als aktive Spezies wurden hierbei eine Fe^{III}hydroperoxo- und eine hochvalente Fe^{IV}(porphyrin')oxo-Spezies identifiziert. Lange war umstritten, ob auch in nicht-Häm Systemen hochvalente Eisenspezies möglich sind, da hier die stabilisierende Wirkung des Porphyrinrings fehlt.

Nach der Charakterisierung verschiedener Intermediate, wie dem *Intermediat Q* im Katalysezyklus der Methanmonooxygenase (Fe^{IV}-(η^2 -O₂)-Fe^{IV})^[38], einer aktiven high-spin Fe^{IV}-Zwischenstufe im Zyklus von Taurin- α -Ketoglutarat-Dioxygenase (TauD)^[39] und der Kristallstruktur eines [Fe^{IV}(O)(TMC)]²⁺ (TMC = Tetramethylcyclam) Modellkomplexes^[40],

gilt die Existenz solcher hochvalenter nicht-Häm Eisenspezies als bewiesen. Inzwischen werden sogar Modelle für mögliche Fe^{V} -Intermediate^[41] spektroskopisch untersucht.

Die katalytische Aktivität der Eisen(II)bispidon-Komplexe mit den pentadentaten Liganden L_o und L_u ist bis dato sehr gut untersucht und weitestgehend verstanden^[28]. Man beobachtet hier selektiv die Epoxidierung von Olefinen wie Cycloocten und *cis*-2-Hepten. Diol als Produkt tritt nur in Abwesenheit von Sauerstoff auf. Mechanistische Studien legen den in Abb. 3-1 aufgezeigten Mechanismus nahe^[28].

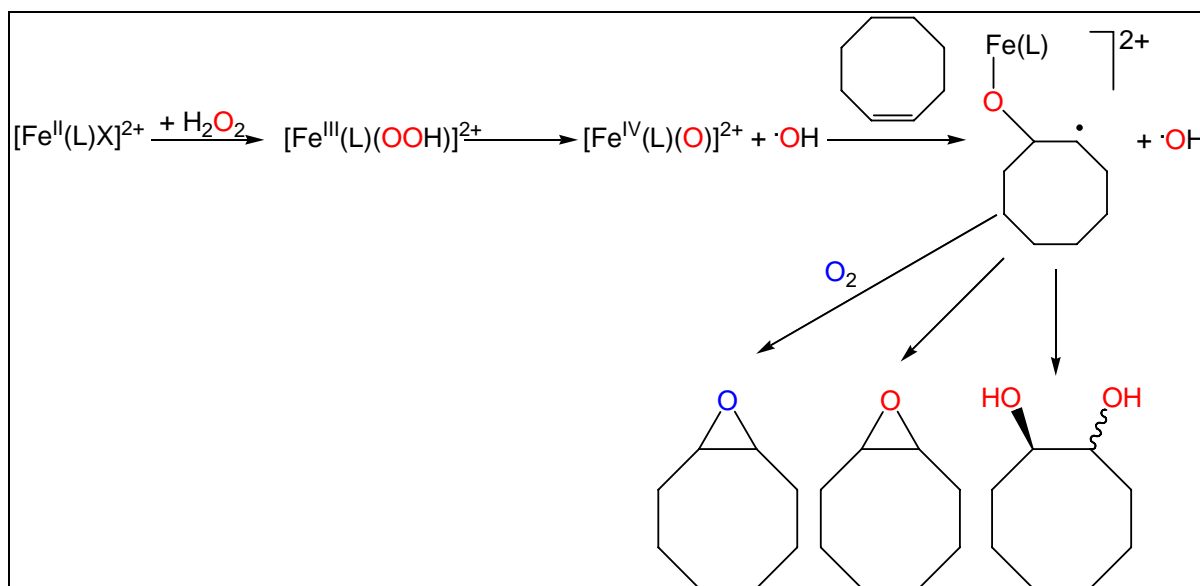


Abb. 3-1: Mechanismus der Epoxidierung mittels der Eisen(II)-Komplexe mit pentadentaten Bispidonliganden und Wasserstoffperoxid

Im Gegensatz hierzu beobachtet man bei der Verwendung des Eisen(II)-Komplexes des tetradentaten Bispidonliganden L als Katalysator ein Produktgemisch des erwarteten Epoxids und des entsprechenden *cis*-Diols. Auch findet man im Vergleich zu den fünfzähligen Liganden kaum Inkorporation von Wasser in das Produkt. Es scheint sich folglich, um einen anderen Mechanismus als bei den Systemen mit pentadentaten Liganden zu handeln.

3.2. Oxidation von Olefinen

3.2.1. Allgemeine Reaktionsbedingungen

Um die katalytische Aktivität des zu untersuchenden Systems zu bestimmen, wird Cycloocten als Substrat verwendet. Cycloocten bietet den Vorteil, dass es, verglichen mit Cyclohexen, kaum zu Autoxidation neigt. Auf Grund dieses Vorteil wurde es bei ähnlichen Studien anderer Komplexe häufig als Substrat eingesetzt, so dass umfangreiches Vergleichsmaterial existiert, was die Einordnung des eigenen Systems erleichtert. Auch die gewählten Reaktionsbedingungen wurden an bereits etablierte Systeme angepasst^[42, 43].

So liegen Katalysator, Wasserstoffperoxid und Substrat im Verhältnis 1:10:1000 vor. Als Lösungsmittel dient Acetonitril, die Temperatur wird über die Reaktionszeit bei 25°C konstant gehalten. Wasserstoffperoxid wird als 70 mM Lösung in Acetonitril über einen Zeitraum von 30 Minuten mittels einer Spritzenpumpe zugetropft. So wird gewährleistet, dass die Konzentration an Wasserstoffperoxid in der Reaktionslösung gering bleibt, und somit eine Zersetzung desselben durch Katalase des Eisenkomplexes minimiert wird. Nach Beendigung der Zugabe von Wasserstoffperoxid wird weitere fünf Minuten gerührt, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Als Produkte werden Cyclooctanoxid, *cis*-1,2-Cyclooctandiol und Spuren von Cyclooctanon nachgewiesen.

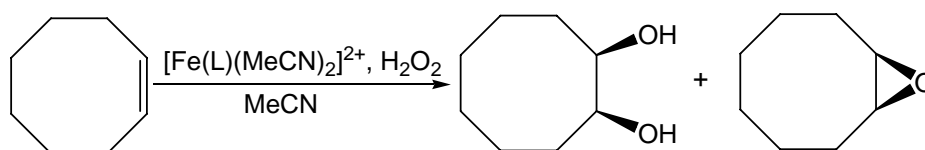


Abb. 3-2: Oxidation von Cycloocten mittels $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und Wasserstoffperoxid

Um eine sichere Charakterisierung mittels GC zu gewährleisten, wird das *cis*-Diol vor der Analyse acetalisiert. Hierzu gibt man 1-Methylimidazol und Acetanhydrid zu, rührt über 15 Minuten und hydrolysiert über weitere 15 Minuten mit Eis. Als interner Standard wird 1 ml einer 6.8 mM Naphthalinlösung in Acetonitril verwendet.

Die Angabe der Ausbeute erfolgt in *turn over number* (TON), diese ist definiert als

$$TON = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Katalysator})}; n(\text{Katalysator}) = 2.12 \mu\text{mol} \quad \text{Formel 3-1}$$

Die Aktivität des Fe(L)-Systems in der Oxidationskatalyse wurde bereits mehrfach untersucht. Allerdings ließen sich die jeweiligen Ergebnisse häufig nur schlecht reproduzieren.

Tab. 3-1: Bisherige Ergebnisse der katalytischen Oxidation von Cycloocten mittels [Fe(L)(MeCN)₂]²⁺ und Wasserstoffperoxid in Acetonitril

	TON	Diol / Epoxid	Ref.
[Fe(L)] ²⁺ , Luft	6.5	3.2 : 1	[44]
[Fe(L)] ²⁺ , Luft	3.8	1.6 : 1	[45]
[Fe(L)] ²⁺ , Argon	3.4	1.7 : 1	[45]

Da das System auf Grund seiner hohen Aktivität und seiner Fähigkeit zur *cis*-Dihydroxylierung sehr interessant ist, wurde es nun einer systematischen Untersuchung unterzogen. Hierzu sind verschiedene Parameter des Systems unabhängig voneinander variiert worden.

3.2.2. Variation der Reaktionszeit

Unter den Standardbedingungen der Katalyse, wie sie von Que formuliert wurden^[42, 46], wird von einer Reaktionszeit von 35 Minuten ausgegangen. Das Oxidationsmittel H₂O₂ wird hierbei langsam mittels einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft, anschließend wird weitere fünf Minuten gerührt „um sicherzustellen, dass die Reaktion abgeschlossen ist“.

Um den Einfluss der Reaktionszeit zu überprüfen, wird die Zugabezeit des Oxidationsmittels H₂O₂ wie beschrieben bei einem Zeitraum von 30 Minuten belassen, allerdings wird die Reaktionslösung im Anschluss weitere 5, 30, 90, 360 und 990 Minuten gerührt, bevor die

Katalyse durch Zugabe von 1-Methylimidazol und Acetanhydrid definitiv beendet wird. Die Gesamtreaktionszeiten belaufen sich somit auf 35, 60, 120, 390 und 1020 Minuten. Die Reaktion wurde an der Luft durchgeföhrt. Wie man in Abb. 3-3 sehen kann, ist die Reaktion nach 35 Minuten nicht abgeschlossen, sondern steigt auf bis zu TON = 8.1 nach 1020 Minuten, wenn auch vergleichsweise langsam

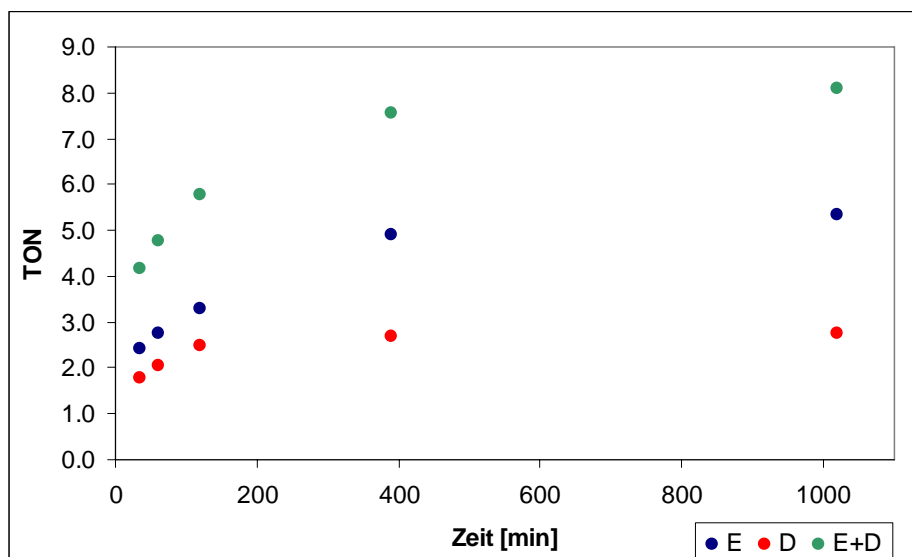


Abb. 3-3: Zeitabhängige Oxidationskatalyse mit Cycloocten

Die beobachtete Aktivität von TON = 8.1 ist eine der höchsten bisher beobachteten für nicht-Häm Eisensysteme. Bei der Durchführung der Katalyse unter diesen Bedingungen ist es, wie gezeigt werden konnte, wichtig, auf eine definierte Reaktionszeit zu achten, da sonst die gemessenen Ausbeuten nicht vergleichbar sind. Das Verhältnis von gebildetem Diol zu Epoxid hingegen ist im beobachteten Zeitverlauf mit $D/E = 0.6 \pm 0.1$ konstant.

Tab. 3-2: Katalytische Oxidation von Cycloocten bei 25°C an der Luft, zeitabhängig

Zeit [min]	TON(Epoxid)	TON(Diol)	TON(E+D)	D/E
35	2.4	1.8	4.2	0.7
60	2.7	2.0	4.8	0.7
120	3.3	2.5	5.8	0.8
390	4.9	2.7	7.6	0.6
1020	5.3	2.8	8.1	0.5

3.2.3. Variation der Temperatur

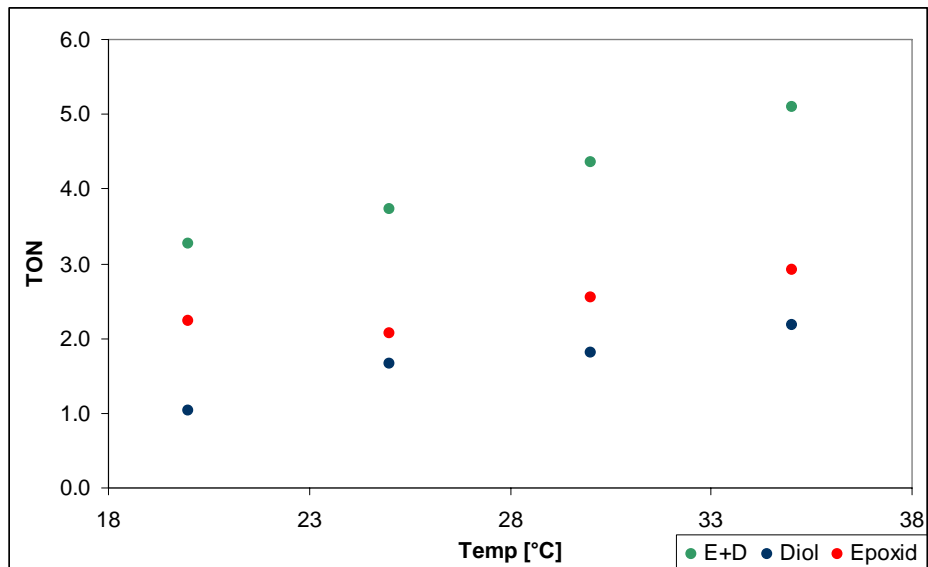
Bei der Oxidation von Olefinen mit $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ findet man sowohl *cis*-Dirole, als auch Epoxide als Produkte. Um zu prüfen, ob die Bildung der Produkte über zwei unterschiedliche Reaktionswege verläuft, wird die Ausbeute als Funktion der Temperatur sowohl bei Reaktionsführung an der Luft als auch unter Inertgas untersucht. Die Reaktion wird, um vergleichbar mit literaturbekannten Systemen zu sein, über 35 Minuten geführt.

Tab. 3-3: Katalytische Oxidation von Cycloocten über 35 Minuten an der Luft, temperaturabhängig

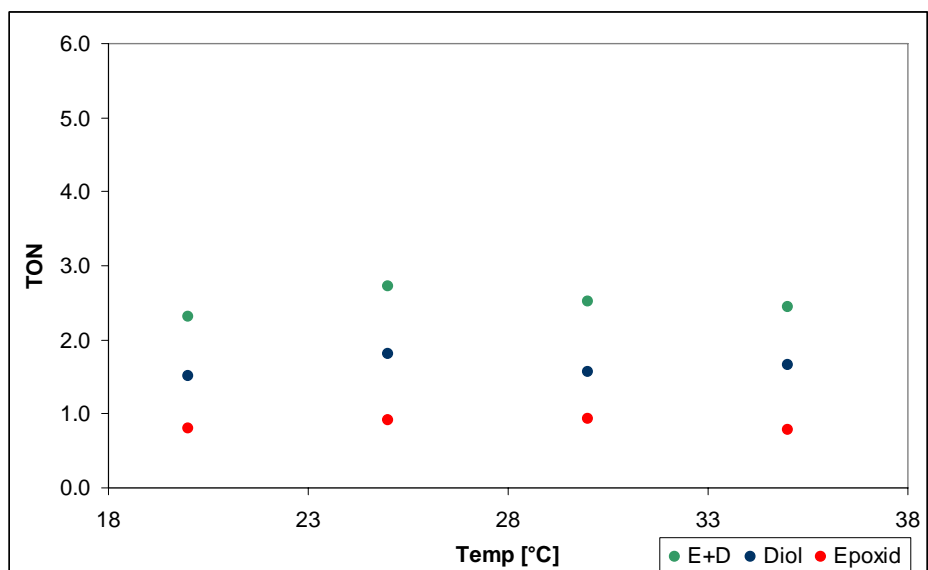
Temp [°C]	TON(Epoxid)	TON(Diol)	TON(E+D)	D/E
20	2.2	1.0	3.2	0.5
25	2.1	1.7	3.8	0.8
30	2.6	1.8	4.4	0.7
35	2.9	2.2	5.1	0.7

Tab. 3-4: Katalytische Oxidation von Cycloocten über 35 Minuten unter Argon, temperaturabhängig

Temp [°C]	TON(Epoxid)	TON(Diol)	TON(E+D)	D/E
20	0.8	1.5	2.3	1.9
25	0.9	1.8	2.7	2.1
30	0.9	1.6	2.5	1.7
35	0.8	1.7	2.4	2.2



**Abb. 3-4: Katalytische Oxidation von Cycloocten über 35 Minuten
an der Luft, temperaturabhängig**



**Abb. 3-5: Katalytische Oxidation von Cycloocten über 35 Minuten
unter Argon, temperaturabhängig**

Weder in dem einen noch in dem anderen Fall ändert sich allerdings das Diol- zu Epoxid-Verhältnis signifikant im betrachteten Temperaturbereich. Interessant ist das unterschiedliche Verhalten der Gesamtausbeute in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. So liegt die Gesamtausbeute unter aerober Reaktionsführung abhängig von der Temperatur in einem Bereich von TON = 3.2 bis 5.1. Wird die Reaktion hingegen unter Inertgas geführt, liegt sie

mit TON = 2.5 deutlich niedriger. Auch kann man unter diesen Bedingungen die Ausbeute an Epoxid, als auch an Diol als konstant und somit unabhängig von der Temperatur betrachten.

3.2.4. Verwendung von ^{18}O -markierten Sauerstoffquellen

Die Verwendung von ^{18}O -markiertem Wasserstoffperoxid, Wasser oder molekularem Sauerstoff ist eine Möglichkeit, die eigentlichen Sauerstoffquellen der Katalyse zu identifizieren.

Sowohl beim Diol als auch beim Epoxid lässt sich nur eine geringe Inkorporation von Sauerstoff aus Wasser feststellen (Tab. 3-5). Während jedoch im gebildeten Diol, zu annähernd 100% der Einbau des Sauerstoffs aus Wasserstoffperoxid zu beobachten ist, kann im Epoxid überwiegend molekularer Sauerstoff nachgewiesen werden. Hieraus folgt, dass Epoxid und Diol auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen gebildet werden müssen.

Tab. 3-5: Katalytische Oxidation von Cycloocten bei 25°C über 35 Minuten, Verwendung von ^{18}O -markierten Sauerstoffquellen

	^{16}O -Epoxid [%]	^{18}O -Epoxid [%]	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Diol [%]	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Diol [%]	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ -Diol [%]
$\text{H}_2^{18}\text{O}_2, ^{16}\text{O}_2,$ H_2^{16}O	73	27	3	4	93
$\text{H}_2^{18}\text{O}, \text{H}_2^{16}\text{O}_2,$ $^{16}\text{O}_2$	98	2	97	3	0
$^{18}\text{O}_2, \text{H}_2^{16}\text{O}_2,$ H_2^{16}O	25	75	94	2	4
$\text{H}_2^{18}\text{O}_2, \text{H}_2^{16}\text{O},$ Argon	16	84	0	2	98
$\text{H}_2^{18}\text{O}, \text{H}_2^{16}\text{O}_2,$ Argon	94	6	89	8	3
$\text{H}_2^{18}\text{O}_2, ^{16}\text{O}_2,$ $\text{H}_2^{16}\text{O}^*$	75	25	4	3	93

* Die Katalyse unter Standardbedingungen, allerdings wird die Reaktionszeit von 35 auf 1020 Minuten erhöht.

Der ausschließliche Einbau von Wasserstoffperoxid in das gebildete Diol weist auf eine reaktive Eisen-Sauerstoff Spezies hin, die sich durch Reaktion des Eisenkatalysators mit Wasserstoffperoxid bildet. Der Einbau von molekularem Sauerstoff bei der Bildung des Epoxids ist hingegen ein Indiz auf die Beteiligung einer organischen Radikalspezies, die mit Luftsauerstoff reagieren kann. Diese Reaktion ist bekannt und im Falle von Cycloocten bereits ausführlich untersucht^[47].

Wie in Kap. 3.2.2. beschrieben, beobachtet man bei einer längeren Reaktionsführung auch eine höhere Ausbeute. Es konnte durch die Verwendung von ¹⁸O-markiertem Wasserstoffperoxid unter aeroben Bedingungen und bei einer Reaktionsführung über sieben Stunden gezeigt werden, dass sich die Produktverteilung hier nicht ändert. So stammen beide Sauerstoffatome des Diols noch immer zu über 90% aus Wasserstoffperoxid und in das Epoxid werden etwa 75% Luftsauerstoff eingebaut. Diese Beobachtung spricht gegen einen hohen Einfluss von Autoxidation, da in diesem Fall eine Veränderung der Produktverteilung bei langer Reaktionsführung zu erwarten wäre. Offensichtlich ändert sich der Reaktionsmechanismus nach beendeter Zugabe des Wasserstoffperoxids nicht, sondern bleibt über den gesamten Zeitraum gleich.

3.2.5. Untersuchung zu Regio- und Stereoselektivität

Wird Cycloocten als Substrat in der oben beschriebenen katalytischen Oxidation verwendet, ergeben sich – bedingt durch die hohe Symmetrie des Substrates – kaum Erkenntnisse über die Regio- und Stereoselektivität der Reaktion und somit des Katalysators. Um darüber Auskunft zu erhalten, ist die Verwendung unsymmetrischer, prochiraler Substrate, wie z.B. *cis*-2-Hepten, notwendig.

Bei der Oxidation von *cis*-2-Hepten mit $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ beobachtet man unter den Standardbedingungen der Katalyse als Produkte ausschließlich die erwarteten diastereomeren 2-Heptenoxide (*cis* und *trans*) und 2,3-Heptendiole (*cis* und *trans*), aber keine der möglichen Regioisomere. Dies schließt die intermediäre Bildung von Allylradikalen, wie sie durch Wasserstoffabstraktion entstehen können, aus.

Allerdings beobachtet man sowohl beim Epoxid als auch bei dem Diol die Bildung beider Diastereomere und damit einen Verlust an Stereoinformation, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung. Auch diese Messungen wurden temperaturabhängig durchgeführt (Tab. 3-6). Die hierbei erhaltenen Ergebnisse bestätigen die bereits bei der Umsetzung von Cycloocten gewonnenen Erkenntnisse. So steigt die Ausbeute an Epoxid unter aeroben Bedingungen mit der Temperatur (von TON = 1.1 auf 1.7), im Gegensatz zur Beobachtungen unter Inertgas (konstant bei TON = 0.5 ± 0.1). Die Ausbeute an Diol ist unabhängig von der Gegenwart von molekularem Sauerstoff und liegt in einem Bereich von TON = 1.5 bis 2.0.

Der Verlust der Stereoinformation wird als RC-Wert angegeben und ist definiert als

$$RC = \frac{n(cis) - n(trans)}{n(cis) + n(trans)} \quad \text{Formel 3-2}$$

Bei einem RC-Wert von null liegt folglich ein 1:1 Gemisch von *cis*- und *trans*-Form vor. Ist RC negativ, beobachtet man eine Stereoinversion. Im vorliegenden Fall ergibt sich bei der Bildung des Diols ein RC-Wert von 80 bis 90%. Bei der Epoxidbildung erhält man Werte im Bereich von 55 bis 60% und damit einen deutlich höheren Verlust an Stereoinformation. Wird die Katalyse unter anaeroben Bedingungen geführt ist keine Angabe möglich, da die Gesamtausbeute an Epoxid so gering ist, dass sich *trans*-2-Heptenepoxid nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit nachweisen lässt.

Der geringere Retentionsgrad ist ein weiterer Hinweis auf eine radikalische Spezies im Falle der Epoxid-Bildung.

Tab. 3-6: Katalytische Oxidation von *cis*-2Hepten über 35 Minuten, temperaturabhängig

Temp [°C]	TON(Diol)	RC(Diol) [%]	TON(Epoxid)	RC(Epoxid) [%]	TON(E+D)	D / E
Luft						
20	1.6	83	1.1	59	2.7	1.4
25	2.0	84	1.5	61	3.5	1.3
30	1.9	89	1.5	55	3.3	1.3
35	2.0	87	1.7	53	3.7	1.2
Argon						
20	1.9	78	0.6	n.f.	2.5	2.8
25	2.0	79	0.6	n.f.	2.6	3.2
30	1.8	82	0.5	n.f.	2.5	2.8
35	1.8	85	0.5	n.f.	2.4	3.5

3.2.6. Untersuchung zum Einfluss von 1-Methylimidazol

In den von Que und Ferringa etablierten Reaktionsbedingungen erfolgt die Zugabe von 1-Methylimidazol zur Reaktionsmischung unter zwei Aspekten. Zum einen wird für die Acetalisierung der Alkoholfunktionen des Diols mittels Acetanhydrid eine Base benötigt. Zum anderen soll Methylimidazol die Katalyse quenchen, indem es schnell an die freien Koordinationsstellen des Katalysators bindet und diesen somit inhibiert.

Im hier betrachteten Fall haben Beobachtungen in Frage gestellt, ob 1-Methylimidazol in der Lage ist, die Katalyse wirklich effektiv zu quenchen. So beobachtet man unter anaeroben Bedingungen bei Verwendung von ^{18}O -markiertem Wasserstoffperoxid eine Kontamination mit ^{16}O aus unbekannter Quelle. Aus diesem Grund wird die Katalyse unter aeroben Standardbedingungen, aber in Gegenwart von 1-Methylimidazol durchgeführt. Man erhält auf diese Weise als Produkte sowohl Epoxid (TON = 0.6) als auch Diol (TON = 0.8) in einer Gesamtausbeute von TON = 1.4 und in einem D/E-Verhältnis von 1.3.

Folglich findet die katalytische Oxidation von Cycloocten auch in Gegenwart von Methylimidazol statt (TON > 1), allerdings mit verminderter Ausbeute. Der hierdurch entstehende Fehler bezüglich der gemessenen Ausbeute ist gering. Allerdings muss beachtet werden, dass bei Führung der Reaktion unter Argon durch die Verwendung von nicht entgastem Methylimidazol eine Kontamination mit Sauerstoff erfolgen kann.

Um zu prüfen, ob auch noch nach 35 Minuten Reaktionsführung Luftsauerstoff in die Produkte der Oxidation eingebaut wird, wurde eine unter Argon geführte Reaktion nach der üblichen Reaktionszeit mit ^{18}O -markiertem molekularem Sauerstoff begast und weitere 15 Minuten gerührt. In der nachfolgenden Analyse konnte gezeigt werden, dass in 30% des gebildeten Epoxids ^{18}O -markierter Sauerstoff eingebaut war.

Der zu beobachtende hohe Anteil an ^{18}O -Epoxid, weist auf ein langlebiges Intermediat hin, welches mit molekularem Sauerstoff gequencht wird und aus welchem sich Epoxid bildet.

3.3. Katalase-Aktivität von $[Fe(L)(H_2O)_2]^{2+}$ in Wasser

Eine wichtige Frage ist, ob der betrachtete Komplex Katalase-Aktivität besitzt, er also durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid molekularen Sauerstoff bilden kann. Zur Bestimmung der Katalase-Aktivität werden wässrige Lösungen von $[Fe(L)(H_2O)_2]^{2+}$ unterschiedlicher Konzentration mit jeweils einem großen Überschuss an Wasserstoffperoxid (9.8 μ mol) versetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Messung thermostatisiert und in einem gasfreien Raum durchgeführt wird. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Lösung wird mittels einer Clark-Elektrode verfolgt.

In allen Fällen beobachtet man eine Entwicklung von Sauerstoff nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid. Bezieht man die Menge an produziertem Sauerstoff auf die eingesetzte Menge an Eisen(II)-Komplex, erhält man einen Umsatz von etwa 1-2 Molekülen Sauerstoff pro Molekül Komplex. Nach fünf Minuten ist die Sauerstoffbildung abgeschlossen.

Tab 3-7: Katalase-Aktivität von $[Fe(L)(H_2O)_2]^{2+}$ in H_2O bei 25°C

Fe [μ mol]	0.05	0.10	0.15	0.20
t=1 min $[(O_2)/Fe]$	0.2	1.5	1.3	1.6
t=2 min $[(O_2)/Fe]$	0.6	1.7	1.5	2.0
t=3 min $[(O_2)/Fe]$	0.8	1.9	1.6	2.1
t=5 min $[(O_2)/Fe]$	1.0	2.1	1.5	2.2

Auch bei einer weiteren Zugabe von Wasserstoffperoxid beobachtet man keine weitere Produktion von molekularem Sauerstoff mehr. Der Eisen(II)-Komplex wird folglich im Zuge der Reaktion irreversibel abgebaut.

3.4. Zusammenfassung der Katalyseexperimente

Entwickelt man aus den gewonnenen Daten ein mechanistisches Bild, müssen verschiedene Punkte beachtet werden. So existieren zwei prinzipiell unterschiedliche Reaktionswege, zum einen unter Einbeziehung einer radikalischen Spezies zum Epoxid und zum anderen über eine durch Wasserstoffperoxid gebildete Eisen-Sauerstoff-Spezies zum Diol. In ersten Fall wird Sauerstoff aus der Luft im Produkt wieder gefunden, im zweiten Fall stammt der gesamte nachgewiesene Sauerstoff im Produkt von Wasserstoffperoxid. Ein wichtiger Punkt ist auch die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Ausbeute der Reaktion unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen. Abb. 3-6 zeigt ein mögliches Schema, das die gemachten Beobachtungen graphisch zusammenfasst.

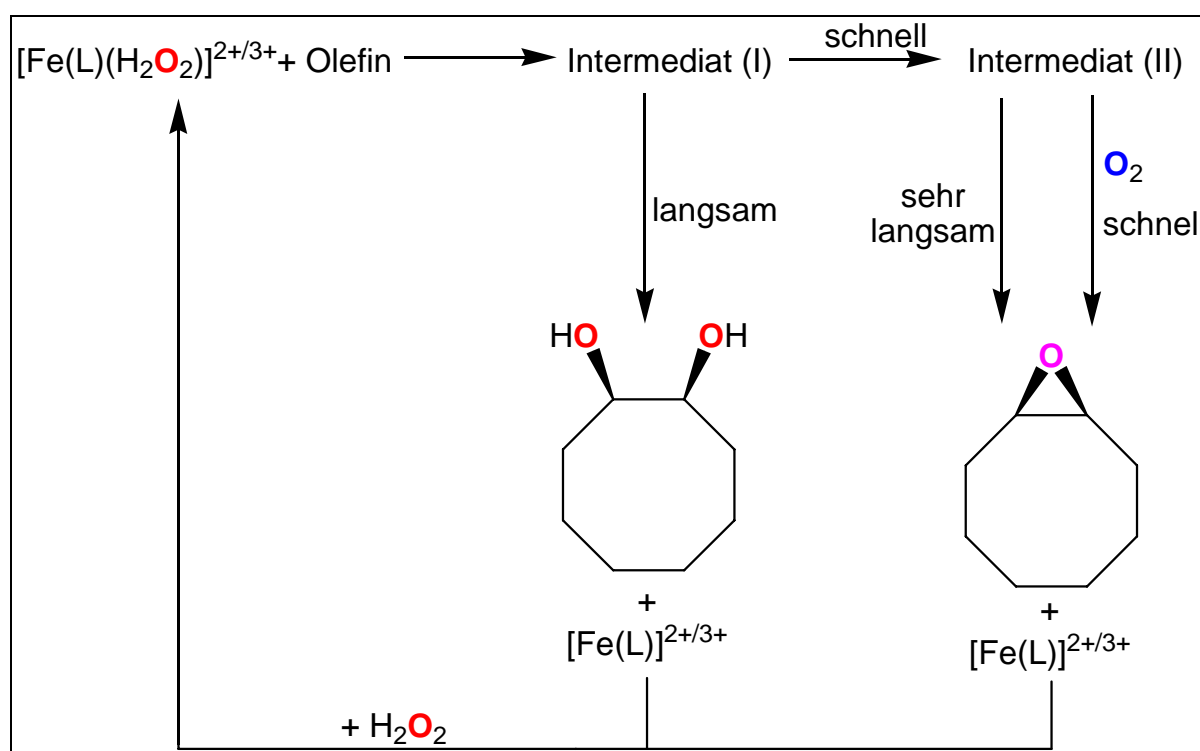


Abb. 3-6: Abstrakter Mechanismus der Oxidationskatalyse

So beobachtet man in Gegenwart von Sauerstoff nicht nur eine starke Temperaturabhängigkeit der Gesamtausbeute sondern vor allem die verstärkte Bildung von Epoxid – hier wird Intermediat II schnell gequench –, so dass ein Diol:Epoxid-Verhältnis < 1 gemessen wird. Unter Argon wirkt Intermediat II als „Bremse“ im Katalysezyklus, da es unter

den Reaktionsbedingungen langlebig ist und so die Konzentration an freiem Eisenkatalysator kontinuierlich senkt. Für die hohe Stabilität von Intermediat II unter Argon spricht auch die Beobachtung, dass, nachdem die eigentliche Katalyse 35 Minuten unter Argon geführt wurde, noch immer Sauerstoff in eines der Produkte eingebaut werden kann.

DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass ein Weg über Eisen(II)- und Eisen(IV)-Zwischenstufen am wahrscheinlichsten ist^[48]. Als besonders wahrscheinlich haben sich hier das high-spin Eisen(IV)bishydroxo-Intermediat (A1) und die Eisen(IV)oxo-Zwischenstufe (B1) erwiesen. Fügt man Intermediat (A1) in den abstrakten Katalysezyklus ein, lässt sich in Verbindung mit einem Substratmolekül eine fünfgliedrige Zwischenstufe (A2) bzw. der entsprechende Übergangszustand formulieren, was den beobachteten Einbau beider Sauerstoffatome des Wasserstoffperoxids in das gebildete *cis*-Diol erklärt.

Der zweite Pfad über die Eisen(IV)oxo Stufe (B1) enthält, wie erwartet, eine radikalische Zwischenstufe, die allerdings durch das nahe Eisenzentrum stabilisiert wird. Intermediat (B2) erklärt die beobachtete niedrigere Retention durch seinen teilweise radikalischen Charakter. Darüber hinaus sollte es durch das benachbarte Eisenzentrum so stabilisiert werden, dass sich diese Spezies unter anaeroben Reaktionsbedingungen akkumulieren kann und so die Eisen(II)-Katalysatorkonzentration im Katalysezyklus sinkt. Entsprechend beobachtet man auch keine Steigerung der Ausbeute an Diol mit der Temperatur. Intermediat (B2) zerfällt entweder sehr langsam zu einer Eisen(II)-Spezies und Epoxid oder kann mit Sauerstoff z.B. über eine Oxo-Peroxo-Zwischenstufe gequenchet werden. Dies erklärt den beobachteten Einbau von molekularem Sauerstoff in das Epoxid.

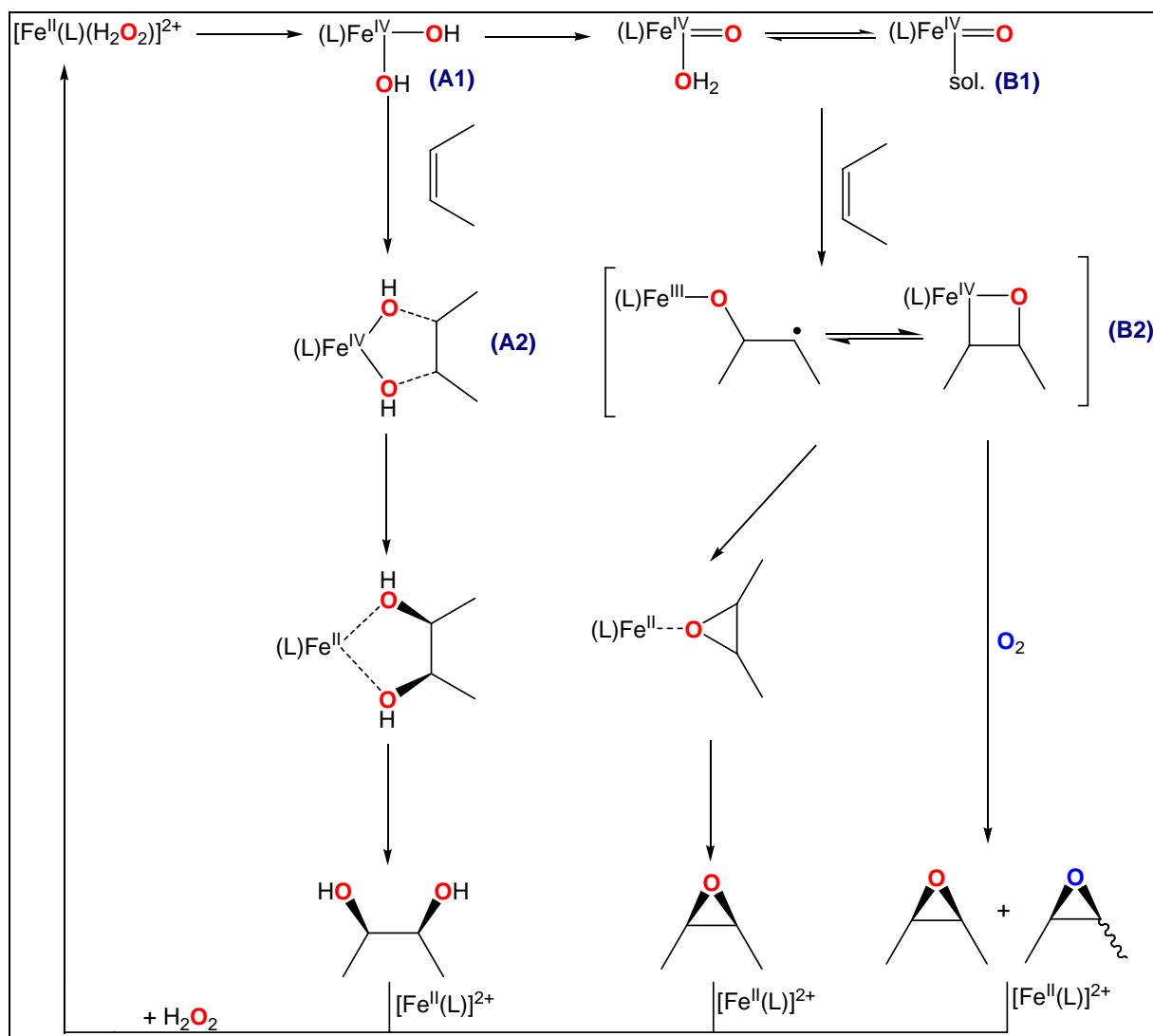


Abb. 3-7: Mechanismus der Oxidationskatalyse unter Berücksichtigung von DFT Rechnungen

Auffällig ist das komplette Fehlen von Eisen(III)-Zwischenstufen. Diese können auf Grund der bisherigen Beobachtungen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings scheint ihre Bildung gemäß DFT-Rechnungen als ungünstig^[48]. Wie in Kap. 5 an einer Eisen(IV)oxo-Verbindung des Systems $[\text{Fe}(\text{L}_u)]^{2+}$ gezeigt wird, scheint aber auch im Experiment eine direkte Bildung von Eisen(IV)-Spezies mit Wasserstoffperoxid direkt aus Eisen(II)-Komplexen möglich.

4. Untersuchung reaktiver Eisen-Sauerstoff-Zwischenstufen

4.1. Kenntnisstand

Die Charakterisierung von reaktiven Zwischenstufen ist eine Möglichkeit, Informationen über den Mechanismus einer Reaktion zu gewinnen. Übliche Methoden dafür sind die Reaktionsführung bei tiefer Temperatur und/oder das Weglassen einer Komponente, wie z.B. des Substrates in der Katalyse. Hierdurch soll die Weiterreaktion des zu beobachtenden Intermediates unterbunden oder so verlangsamt werden, dass dessen Bildung schneller als seine Zerfallsreaktion wird und sich

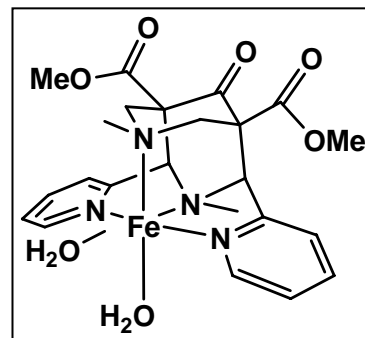


Abb. 4-1: $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

so eine spektroskopisch nachweisbare Menge der reaktiven Spezies akkumuliert. In den letzten Jahren konnte eine große Zahl an reaktiven Spezies im Zusammenhang mit der Aktivierung von Sauerstoff und der Oxidation von Substraten sowohl in den Bereichen der Biochemie als auch der biomimetischen Koordinationschemie charakterisiert werden^[1, 2, 4, 34].

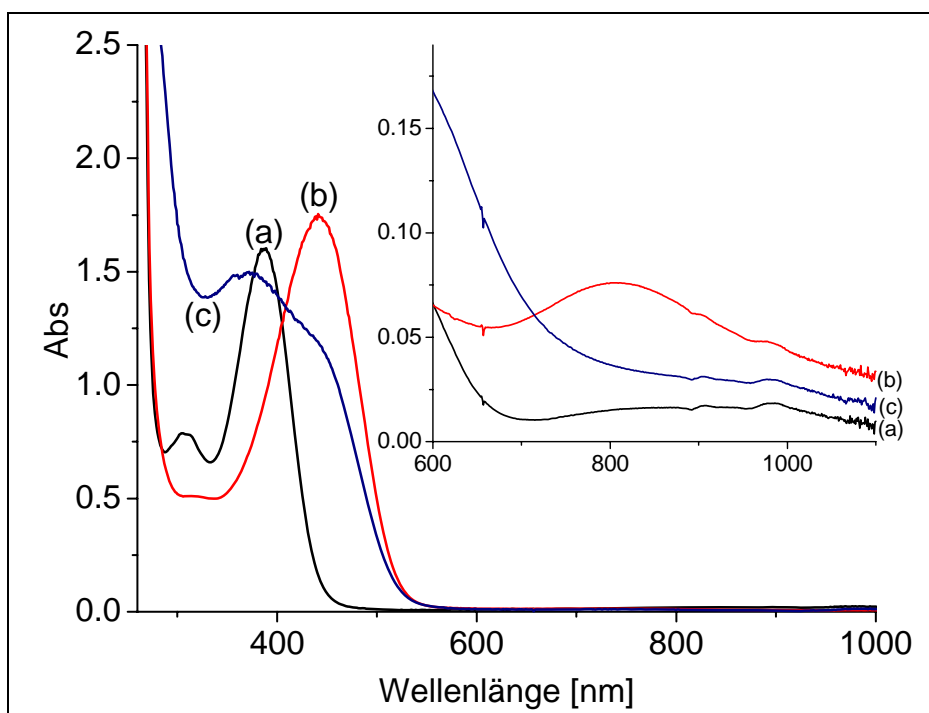
Das hier betrachtete System mit dem Eisen(II)-Komplex des tetradentaten Bispidonliganden L (Abb. 4-1) ist – wie in Kapitel 3 beschrieben – in der Lage, bei Zugabe von Wasserstoffperoxid Alkene zu *cis*-Diolen und Epoxiden zu oxidieren. Die gezeigte Aktivität ist vergleichbar mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})]^{2+}$, einem der effizientesten nicht-Häm Eisenkatalysatoren^[42, 46, 49]. Bei Verwendung von ^{18}O -markiertem Wasser, Wasserstoffperoxid oder molekularem Sauerstoff erhält man bei dem Fe(L)-System allerdings Produktverteilungen, die sich deutlich von jenen des Fe(tpa)-Systems unterscheiden. Der Mechanismus in beiden Systemen ist folglich verschieden.

Ein wichtiger Parameter, der entscheidenden Einfluss auf den Mechanismus in der Oxidationskatalyse haben kann, ist der Spinzustand der intermediär auftretenden Zwischenstufen, z.B. der Eisen(III)hydroperoxo- und der Eisen(IV)oxo-Spezies. Abhängig davon, ob diese high- oder low-spin Konfiguration besitzen, beobachtet man z.B. in einigen Systemen einen Wasseraustausch^[42, 49], der als Hinweis auf das Auftreten einer hochvalenten Eisenspezies gewertet werden kann.

Bisher ist es noch nicht gelungen, reaktive Intermediate der Reaktion von Eisen(II)-Komplexen mit tetradentaten Bispidonliganden mit Wasserstoffperoxid direkt nachzuweisen. Im Gegensatz zu den Systemen mit den fünfzähligen Bispidonon wurden noch keine Eisen(III)- oder Eisen(IV)-Verbindungen spektroskopisch nachgewiesen, obwohl die Systeme mit tetradentaten Liganden katalytisch aktiv sind. In Analogie zu den Eisen-Bispidon-Systemen mit pentadentaten Liganden L_o und L_u und basierend auf quantenmechanischen Rechnungen lassen sich jedoch sowohl Eisen(III)hydroperoxo- und Eisen(III)peroxo-Spezies, als auch hochvalente Eisen(IV)-Spezies als wahrscheinliche Zwischenstufen formulieren.

4.2. Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{solv.})_2]^{2+}$ mit Superoxid

Die Umsetzung von Eisen(II)-Komplexen mit Superoxid ist ein möglicher Weg zur Darstellung von Eisen(III)-side-on-peroxo-Verbindungen. Diese Reaktion ist auch mit $[\text{Fe}(\text{L})(\text{solv.})_2]^{2+}$ untersucht worden.



**Abb. 4-2: UV-vis-Spektrum des Intermediates der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ und 2eq KO_2 in Methanol bei -40°C ;
schwarz: Eduktspektrum (a); rot: Intermediatspektrum, nach 5 Minuten (b)
blau: Zerfallsspektrum, nach 60 Minuten, bei -20°C (c)**

Gibt man bei -40°C zwei Äquivalente von in Methanol gelöstem Kaliumsuperoxid zu einer Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{solv.})_2]^{2+}$ in Methanol, beobachtet man innerhalb von wenigen Sekunden eine Änderung im optischen Spektrum. Die vormals hellgelbe Lösung färbt sich orange-gelb, im Spektrophotometer erkennt man eine Abnahme der Bande bei 400 nm (a) und das Entstehen einer neuen Bande bei 440 nm (b). Der Extinktionskoeffizient der neuen Bande ist mit $\varepsilon = 1750 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ etwas höher als der der ursprünglichen Bande. Lässt man die Lösung aufwärmen, verschwindet diese Bande ab einer Temperatur von -20°C wieder und man erhält im Spektrum eine breite Bande bei 390 nm, die eine Schulter bei 440 nm besitzt (c). Dieses

Spektrum zeigt auch bei Raumtemperatur keine Veränderung mehr, d.h. die gebildete Spezies ist stabil.

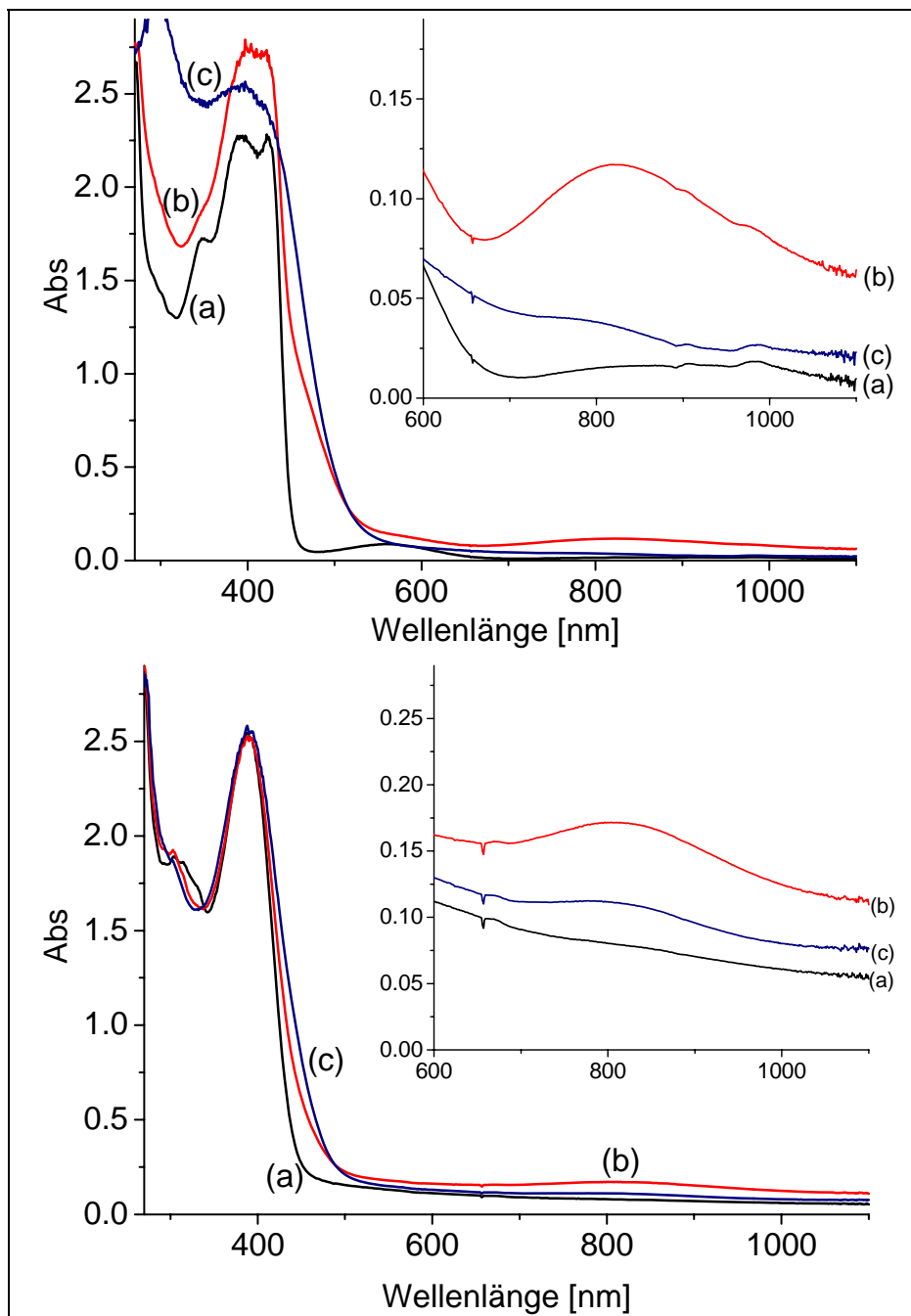


Abb. 4-3: UV-vis-Spektren des Intermediates der Reaktion von [Fe(L)(OTf)₂] mit 2 eq KO₂ bei -40°C in MeCN (oben) und in CH₂Cl₂ (unten) schwarz: Eduktspektrum (a); rot: Intermediatspektrum nach 5 Minuten (b); blau: Zerfallsspektrum, nach 60 Minuten, bei -20°C (c)

Im Spektrum (b) in Abbildung 4-2 fällt zudem eine schwache Bande bei $\lambda = 805$ nm auf. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel wie Acetonitril oder Dichlormethan (jeweils bei -40°C) beobachtet man keine Bande bei $\lambda = 440$ nm, immer aber die Bildung der schwachen Bande im Bereich von 805-820 nm. Es ist davon auszugehen, dass es sich um zwei unterschiedliche Spezies handelt, wobei das Intermediat mit $\lambda = 440$ nm nur in Methanol auftritt. Die Bande bei $\lambda = \sim 810$ nm kann als Hinweis auf die Bildung der erwarteten high-spin side-on Eisen(III)peroxo-Verbindung gewertet werden, da vergleichbare Spezies bei Eisenkomplexen mit pentadentaten Bispidonliganden bekannt sind und eine Bande in diesem Bereich besitzen^[32]. Der dort beobachtete Extinktionskoeffizient liegt typischerweise bei $\epsilon \sim 600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Überträgt man dies auf die beobachtete Bande, ergibt sich eine Ausbeute von unter 10% bezogen auf den eingesetzten Eisenkomplex.

Das ESR-Spektrum des Intermediates in Methanol zeigt ein intensives, scharfes Signal bei $g = 4.3$ und schwache Signale bei $g = 9.4, 7.4$ und 5.6 . Doppelintegration des ESR-Signals bei $g = 4.3$ und Vergleich mit einem $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{edta})$ -Standard zeigen, dass sich etwa 80% des eingesetzten Eisenkomplexes dieser Spezies zuordnen lassen. Das Verhältnis zwischen den schwächeren Signalen und dem Signal der dominierenden Spezies entspricht dem bereits im UV-vis-Spektrum gefundenen. Auch die g -Werte der schwächeren Signale ähneln denen bekannter Werte anderer Eisen(III)peroxo-Spezies^[32]. Das intensive Signal bei $g = 4.3$ weist auf ein high-spin Fe^{III} -Zentrum hin.

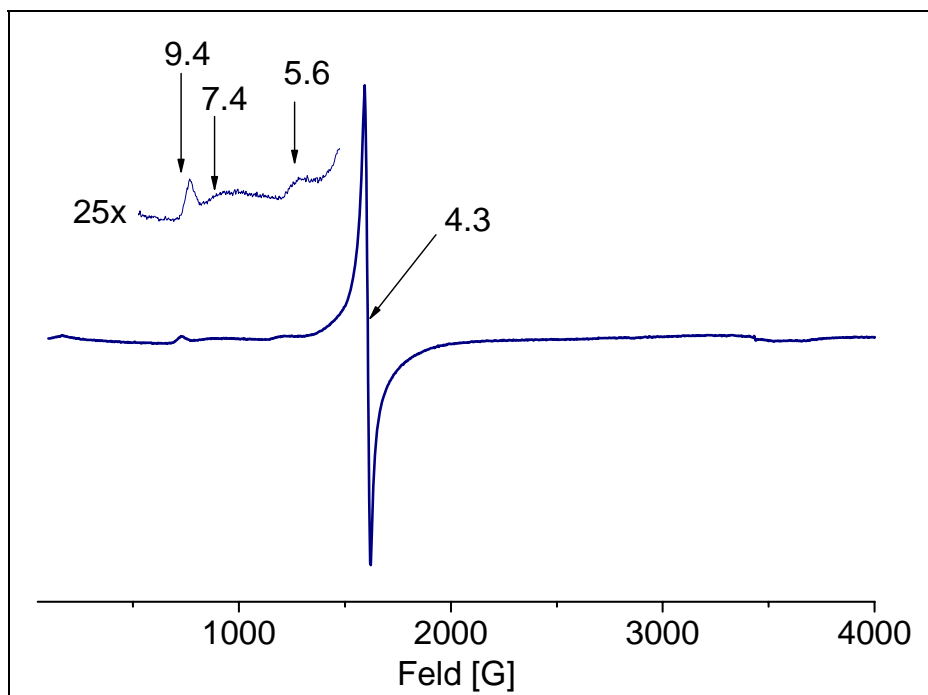


Abb. 4-4: ESR-Spektrum des Intermediates der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit 2 eq KO_2 in MeOH bei -40°C ; aufgenommen bei 4 K

Um die Natur des Chromophors der dominierenden Spezies in Methanol aufzuklären, wird ein Resonanz-Raman-Spektrum mit einem 453 nm Laser aufgenommen. Mittels eines Anregungsprofils wird sichergestellt, dass die in Abb. 4-5 mit Wellenzahlen benannten Schwingungen tatsächlich resonanzverstärkt sind. Zusätzlich wird ein Spektrum des Eisen(II)-Eduktkomplexes aufgenommen, diesmal unter Verwendung eines 413 nm Lasers. Wie man in Abb. 4-5 erkennen kann, sind die beiden Spektren (Edukt und Intermediat) praktisch identisch. Dies bedeutet, dass die Natur der zwei Charge-Transfer Übergänge identisch ist und der Resonanzeffekt in beiden Fällen dieselben Schwingungen verstärkt. Die Bande des Intermediates bei 440 nm ist folglich ebenso wie jene des Eduktes einem Eisen-Pyridin Charge-Transfer Übergang zuzuschreiben.

Die Bande bei 810 nm ist aufgrund ihrer niedrigen Intensität nicht als Anregungsbande für Resonanz-Raman-Spektroskopie geeignet.

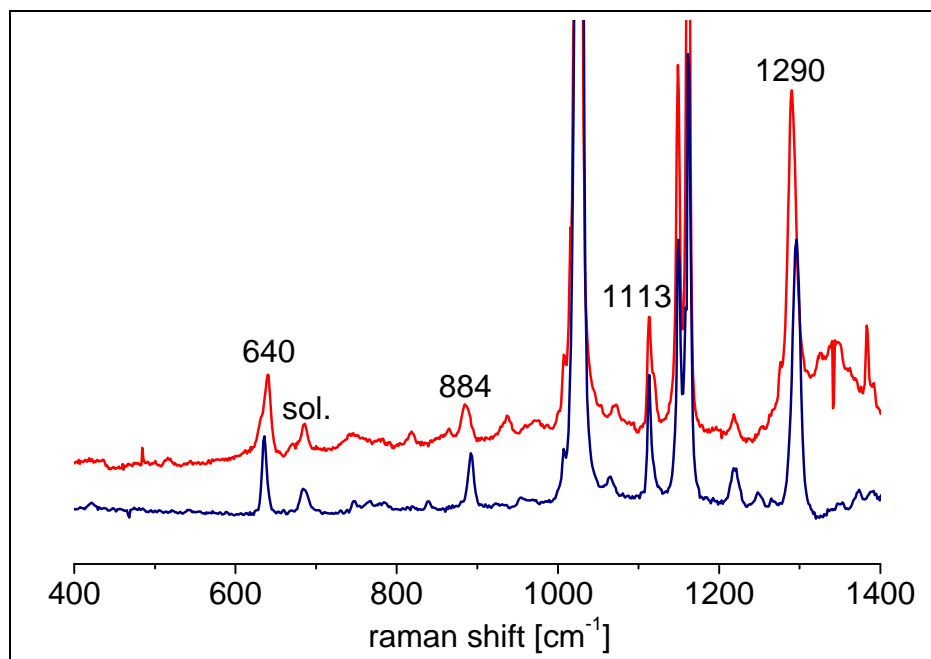


Abb. 4-5: Resonanz-Raman-Spektrum von Eduktkomplex (Blau, 413 nm Laser) und Intermediat (Rot, 453 nm Laser) der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})]$ mit 2 eq KO_2 in MeOH bei -40°C ; aufgenommen bei 77 K

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung der Spezies zu erhalten, werden ESI-Massenspektren bei möglichst tiefer Temperatur gemessen. Hierfür wird das Intermediat sowohl in Methanol als auch in d^4 -Methanol erzeugt. Dies ist nötig, um O_2 - von MeOH-Addukten zu unterscheiden, da beide eine Masse von 32 a.u. besitzen. Wie man in Tab. 4-1 erkennt, konnten alle Signale zugeordnet werden. Im Falle der Signale bei $m/z = 525$ bzw. 528 hat sich die beobachtete Eisen(II)-Spezies vermutlich im Zuge der Ionisierung im Gerät gebildet. Die ermittelte Massendifferenz zwischen Edukt- und Intermediatkomplex kann man in jedem Fall mit der Zahl der Protonen der involvierten Methanol bzw. Methanolat-Moleküle begründen.

Tab. 4-1: ESI-MS Signale der 440 nm Spezies in MeOH und d^4 -MeOH

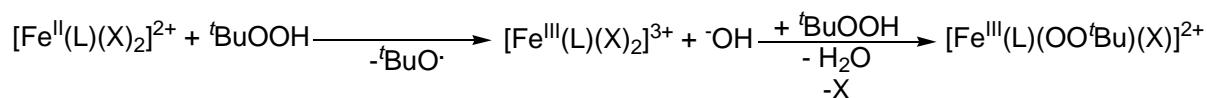
m/z (in MeOH)	m/z (in d^4 -MeOH)	Δ / Protonen	Spezies
588 $[\text{M}+94]^+$	598 $[\text{M}+104]$	10 / 10	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{MeO})_2](\text{MeOH})^+$
556 $[\text{M}+62]^+$	562 $[\text{M}+68]$	6 / 6	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{MeO})_2]^+$
525 $[\text{M}+31]^+$	528 $[\text{M}+34]$	3 / 3	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeO})]^+$

Die Kombination von ESI-MS-, ESR- und Resonanz-Raman-Spektroskopie erlaubt eine sichere Identifikation der Hauptspezies als $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OMe})_2]^+$ -Komplex. Interessant ist die Instabilität dieser Verbindung. Offensichtlich sind die Eisen(III)-Komplexe des tetradentaten Bispidonliganden L nicht unter Standardbedingungen stabil. Selbst anionische Liganden mit Sauerstoffdonoren, wie Methanolat, können diesen Zustand nicht stabilisieren.

Die zweite gefundene Spezies mit einer Bande bei etwa 810 nm ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig identifizieren. Sie bildet sich in Methanol, Acetonitril und Dichlormethan bei Zugabe von festem Kaliumsuperoxid. Die aufgenommenen UV- und ESR-Spektren legen eine Zuordnung als side-on koordinierte Eisen(III)peroxo-Spezies nahe.

4.3. Reaktion von $[Fe^{II}(L)(solv.)_2]^{2+}$ mit *tert*-Butylhydroperoxid

Ein häufig formuliertes und spektroskopisch charakterisiertes Intermediat in der Oxidationskatalyse ist der Hydroperoxoeisen(III)-Komplex. Die end-on gebundene Hydroperoxo-Eisen(III)-Einheit führt zu einem typischen Charge-Transferübergang im Bereich zwischen $\lambda = 500 - 600$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 1000-2000$ $M^{-1}cm^{-1}$.^[50] Bis heute konnte jedoch keine Zwischenstufe der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit $[Fe^{II}(L)(X)_2]^{2+}$ (X = Solvensmolekül oder Gegenion) abgefangen und charakterisiert werden. Eine Möglichkeit trotzdem Information über eine Spezies mit end-on gebundener Peroxo-Einheit zu bekommen, liegt in der Verwendung eines Alkylhydroperoxids anstelle von Wasserstoffperoxid. Tatsächlich führt die Verwendung von *t*-BuOOH bei tiefer Temperatur zur Bildung der gesuchten Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung. Diese reaktive Zwischenstufe wird im Folgenden untersucht.



Formel 4-1: Bildung einer Eisen(III)alkylperoxo-Spezies

Im Vergleich ist H_2O_2 etwas saurer als *t*-BuOOH ($pK_s = 11.7$ statt 12.8)^[51], außerdem ist es ein besseres Oxidationsmittel ($E^0 = 1.76$ V statt 1.69 V)^[52]. Beide Verbindungen sind in der Lage $[Fe^{II}(L)(MeCN)_2]^{2+}$ zu $[Fe^{III}(L)(MeCN)_2]^{3+}$ zu oxidieren ($E^0 = 0.98$ V).

Gibt man zwei Äquivalente *t*-BuOOH zu einer 1 mM Lösung von $[Fe(L)(MeCN)_2]^{2+}$ in Acetonitril bei $-40^\circ C$, färbt sich die zuvor blass-gelbe Lösung innerhalb von 15 Minuten intensiv blau. Der gebildete Eisen(III)alkylperoxo-Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 605$ nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 1200$ $M^{-1}cm^{-1}$ (Abb. 4-6).

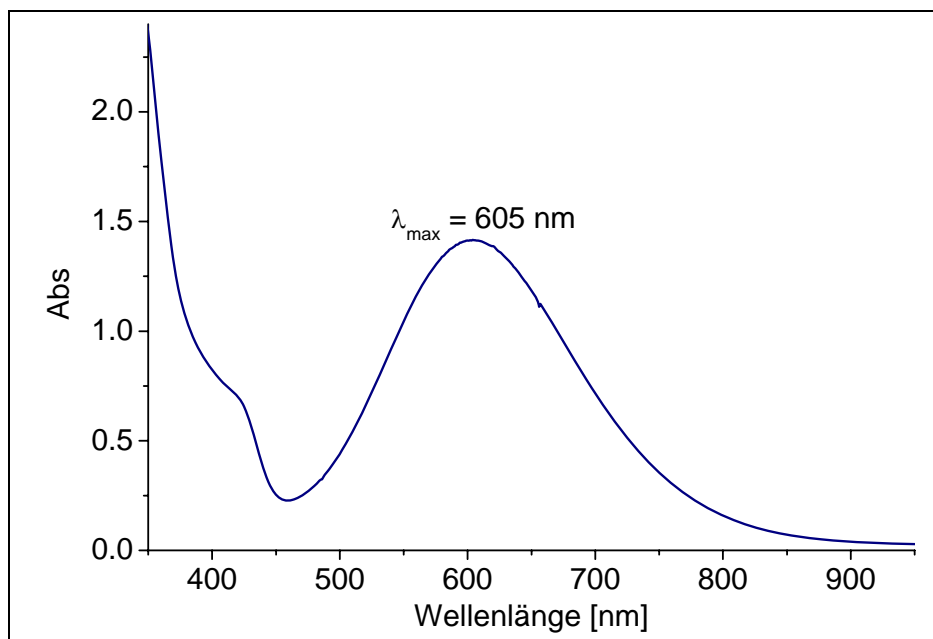


Abb. 4-6: UV-vis-Spektrum des Alkylperoxo-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN bei -40°C nach 15 Minuten

Die gebildete Spezies zeigt im ESR-Spektrum (Abb. 4-7) Signale bei $g = 1.97$, 2.13 und 2.16 , welche für eine low-spin Eisen(III)-Verbindung charakteristisch sind. Ein weiteres Signal bei $g = 4.3$ kann man einer high-spin Eisen(III)-Spezies zuordnen.

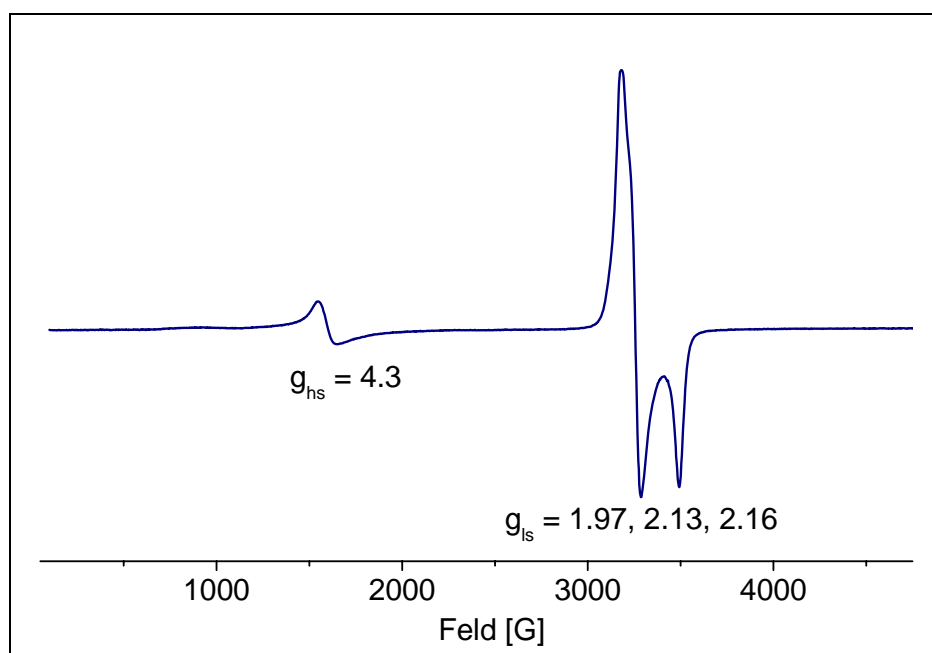


Abb. 4-7: ESR-Spektrum des Alkylperoxo-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN bei 4 K

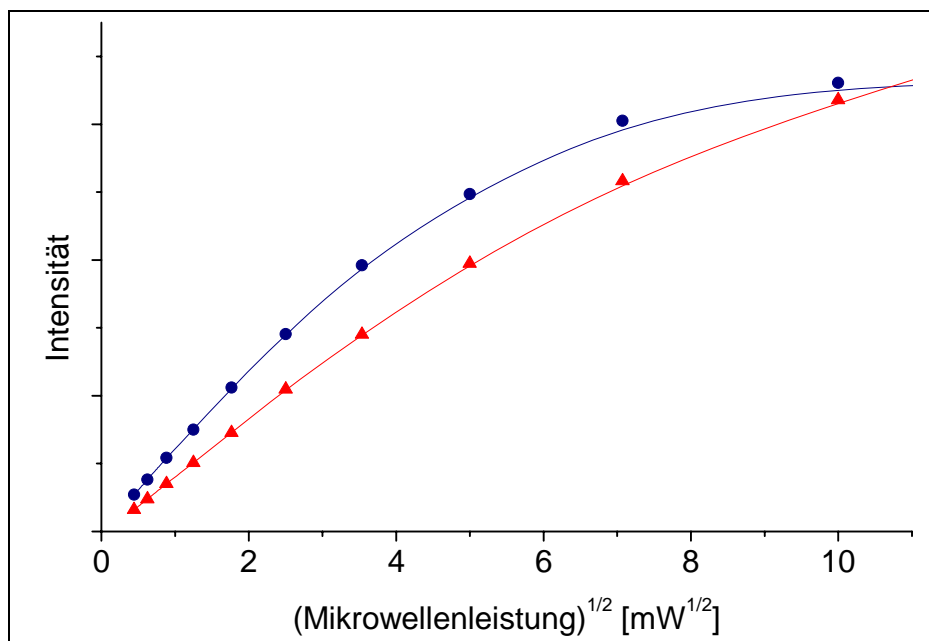


Abb. 4-8: ESR-Sättigungsexperiment des Alkylperoxo-Komplexes

$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN bei 4 K

blau: Intensität bei $g = 2$; rot: Intensität bei $g = 4.3$

Um sicherzustellen, dass man tatsächlich zwei unterschiedliche Spezies im ESR-Spektrum beobachtet, wird eine Sättigungsmessung durchgeführt. Hierbei wird die Mikrowellenleistung des ESR-Gerätes von 0.20 bis 100 mW variiert. Wie in Abb. 4-8 zu erkennen ist, verläuft der Anstieg der Intensität im Falle des Signals bei $g = 4.3$ bis zu einer Leistung von etwa 50 mW annähernd linear mit der Quadratwurzel der Mikrowellenleistung. Im Gegensatz hierzu ist eine Sättigung des Signals bei $g = 2$ bereits ab 25 mW beobachtbar. Folglich handelt es sich tatsächlich um zwei unterschiedliche Spezies.

Zur Charakterisierung des Chromophors bei $\lambda = 605$ nm wurde ein Resonanz-Raman-Spektrum aufgenommen (Abb. 4-9). Die Anregung findet mittels 568 nm Lasers in die Eisen-Sauerstoff Charge-Transferbande statt. Die Spezies besitzt im gemessenen Spektrum Übergänge bei 487, 694 und 790 cm^{-1} . Diese Energien sind fast identisch mit ähnlichen low-spin Eisen(III)alkylperoxo-Komplexen, wie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ (490, 696, 796 cm^{-1})^[53]. Offensichtlich ist die Art der Fe-OO-Bindung sehr ähnlich.

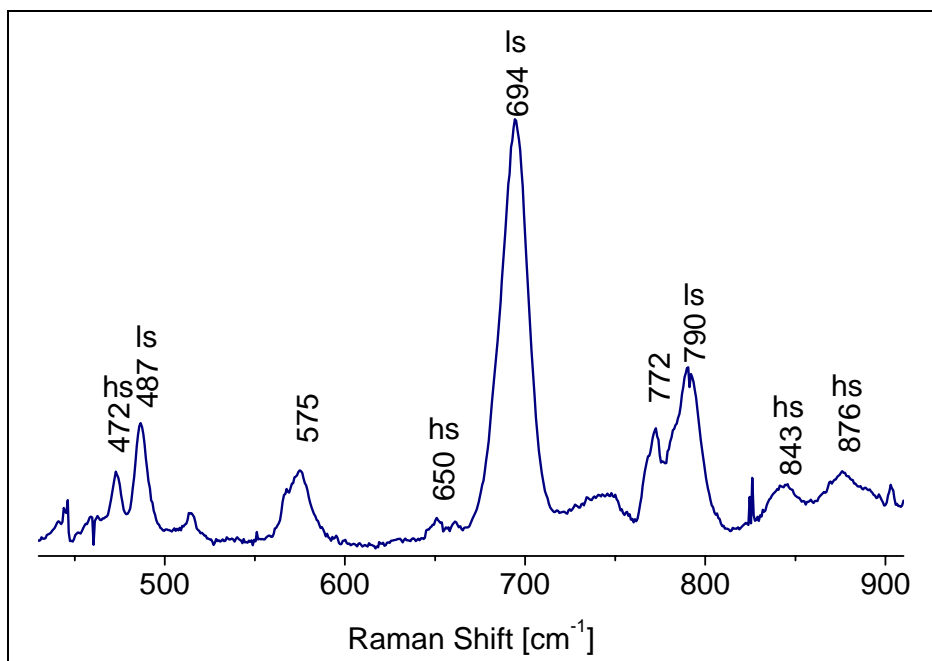


Abb. 4-9: Resonanz-Raman-Spektrum des Alkylperoxo-Komplexes
 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN bei 77 K
(aufgenommen mit einem 568 nm Laser)

Für das $\text{Fe}(\text{tpa})$ -System wurde, nach isotopenmarkierten Resonanz-Raman-Experimenten, eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt^[53]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von tpa und dem hier verwendeten Liganden L (beide sind tetradentate Liganden mit Pyridin- / Amin-Donoren und zwei freien Positionen um Substrate in einer *cis*-Konfiguration zu binden) und dem sehr ähnlichen Spektrum, wird dieselbe Zuordnung verwendet (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Zuordnung der Raman-Banden gemessener und bekannter Eisen(III)alkylperoxo-Verbindungen

	$\delta_{\text{t-Butyl}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{FeO}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{OO}} [\text{cm}^{-1}]$	Spin-State
$[\text{Fe}(\text{tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$	490	696	796	1/2
$[\text{Fe}(\text{6-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$	468	647	843 / 881	5/2
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ (in MeCN)	487	694	790	1/2
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ (in CH_2Cl_2)	470	652	845 / 875	5/2

Ein weiterer Satz von Signalen im Resonanz-Raman-Spektrum (472, 650, 843 und 876 cm^{-1}) ist mit einer high-spin Eisen(III)alkylperoxo-Spezies, wie bei $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{6-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ (468, 647, 843, 881 cm^{-1}) vereinbar^[54]. Wie auch schon im ESR-

Spektrum scheinen high- und low-spin Komplexe nebeneinander im Gleichgewicht vorzuliegen.

Bei einem System, das sich so nahe an der Grenze zum Spin-Crossover befindet, sollten Modifikationen der Bedingungen wie Lösungsmittel oder Temperatur das Gleichgewicht verändern. Aus diesem Grunde wird Acetonitril gegen das nicht-koordinierende Lösungsmittel Dichlormethan ausgetauscht. MeCN als sechster Ligand X der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ ist nun nicht mehr vorhanden. Eine Koordination von Wasser oder Hydroxid – beides wird im Zuge der Reaktion gebildet (Formel 4-3) – oder auch eine fünffach koordinierte Eisenspezies ist denkbar. In jedem Fall wird auf Grund des resultierenden schwächeren Ligandenfeldes eine höhere Population der high-spin Konfiguration erwartet.

Diese Erwartung bestätigt sich: Das Absorptionsmaximum verschiebt sich in Dichlormethan auf $\lambda = 570 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Im ESR-Spektrum bei 130 K verschwindet das low-spin Signal und man erhält mit $g = 8.9, 7.7, 6.5, 5.6, 4.3$ ausschließlich Signale, die sich einem high-spin Eisen(III)-Komplex zuordnen lassen. Auch im Resonanz-Raman-Spektrum bei 77 K erhält man mit 470, 652, 845, 875 cm^{-1} ausschließlich den zur high-spin Verbindung gehörenden Satz an Signalen (Abb. 4-10).

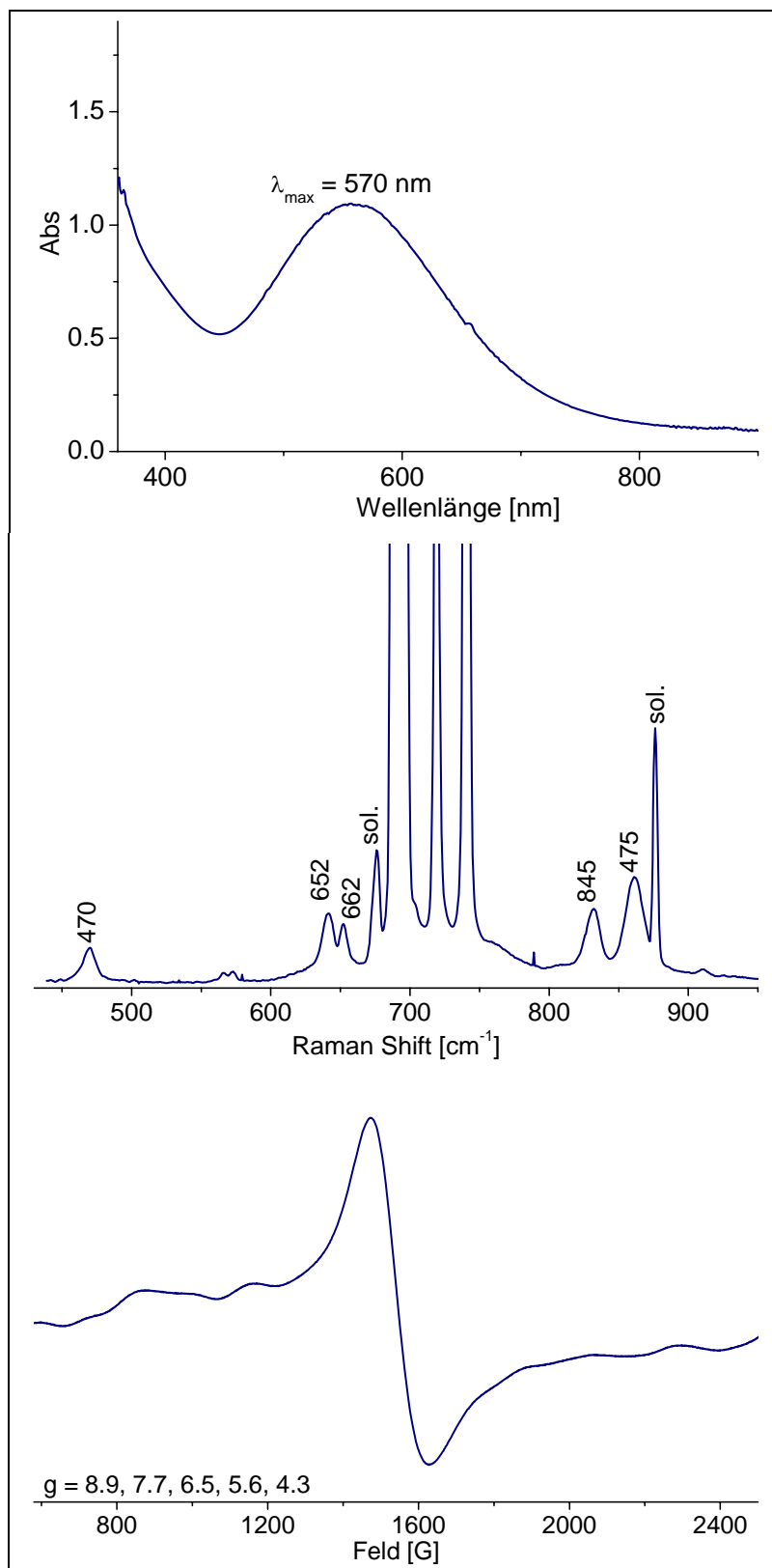
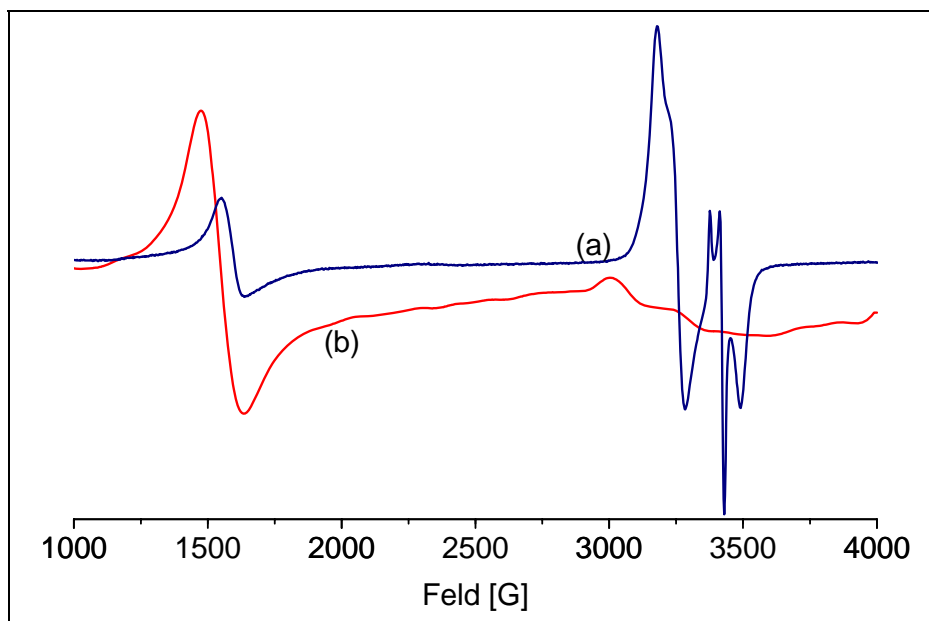


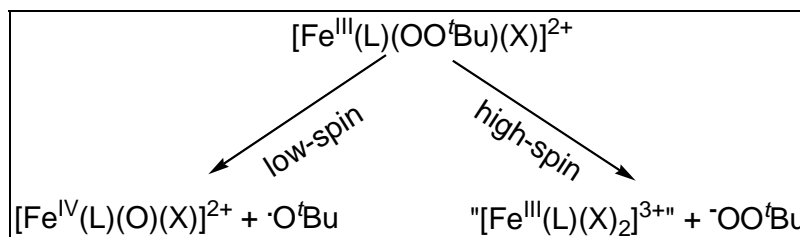
Abb. 4-10: Spektren des Alkylperoxo-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ in CH_2Cl_2
oben: UVvis bei 233 K; Mitte: Resonanz-Raman bei 77 K
(aufgenommen mit einem 568 nm Laser); unten: ESR bei 130 K

Einen weiteren Effekt beobachtet man beim Messen des ESR-Spektrums der Spezies in Dichlormethan bei 2 K (Abb. 4-11a). Hier erhält man, neben dem Signal bei $g = 4.3$ auch wieder Signale bei $g = 1.97$, 2.13 und 2.16, was auf eine low-spin Verbindung hinweist (Abb. 4-11, das scharfe Signal bei $g = 2.01$, 2.04 ist ein sauerstoffbasiertes Radikal).



**Abb. 4-11: ESR-Spektrum des Alkylperoxo-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ in CH_2Cl_2
blau: gemessen bei 4 K (a); rot: gemessen bei 130 K (b)**

Ein wesentlicher Unterschied zwischen high- und low-spin Eisen(III)alkylperoxo-Verbindungen liegt in den Zerfallswegen dieser Intermediate. So bildet sich aus $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, einer low-spin Verbindung, durch Homolyse der O-O Bindung das hochvalente Eisen(IV)intermediat $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{tpa})(\text{O})(\text{MeCN})]^{2+}$. Im Gegensatz hierzu zerfällt der high-spin $[\text{Fe}^{\text{III}}(6\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ Komplex durch heterolytische Spaltung der Fe-O Bindung zu einer nicht weiter identifizierten Verbindung (z.B. $\text{Fe}^{\text{III}}(6\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{X})_2$) und $\text{OO}'\text{Bu}$.^[55]



Formel 4-2: Zerfall einer Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung

Auch im Falle des hier untersuchten Eisenalkylperoxo-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ beobachtet man während des Zerfalls in Acetonitril im Elektronenspektrum das Auftreten einer schwachen Bande bei 780 nm. Diese liegt in einem typischen Bereich für die erwartete low-spin Eisen(IV)oxo-Spezies und kann als Indiz für ihr Vorhandensein gewertet werden. Allerdings ist die Intensität der Bande und damit die Konzentration der Spezies zu gering, um sie mittels Mössbauer-Spektroskopie zu charakterisieren.

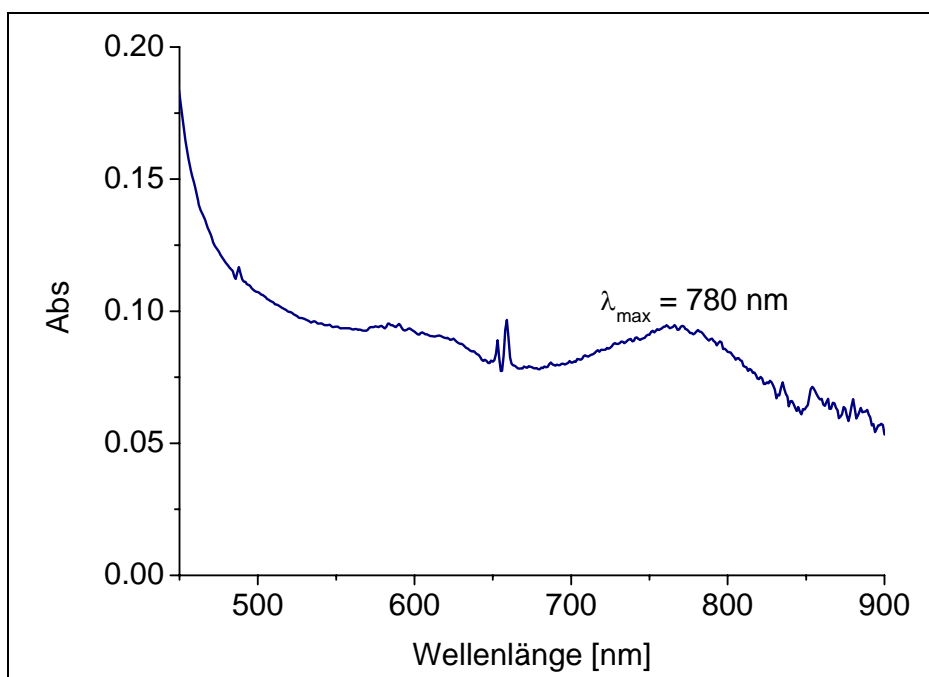


Abb. 4-12: UVvis-NIR-Spektrum gemessen während des Zerfalls der low-spin Alkylperoxo-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN nach 40 Minuten bei -40°C

Der Zerfall des low-spin Alkylperoxo-Intermediats lässt sich häufig durch Zugabe einer Lewis-Base – wie Pyridin-N-oxid – beschleunigen. Somit könnte die Menge der hochvalenten

Fe^{IV} oxo-Spezies erhöht werden^[55], da das Verhältnis zwischen Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit zugunsten der Bildungsreaktion verschoben würde.

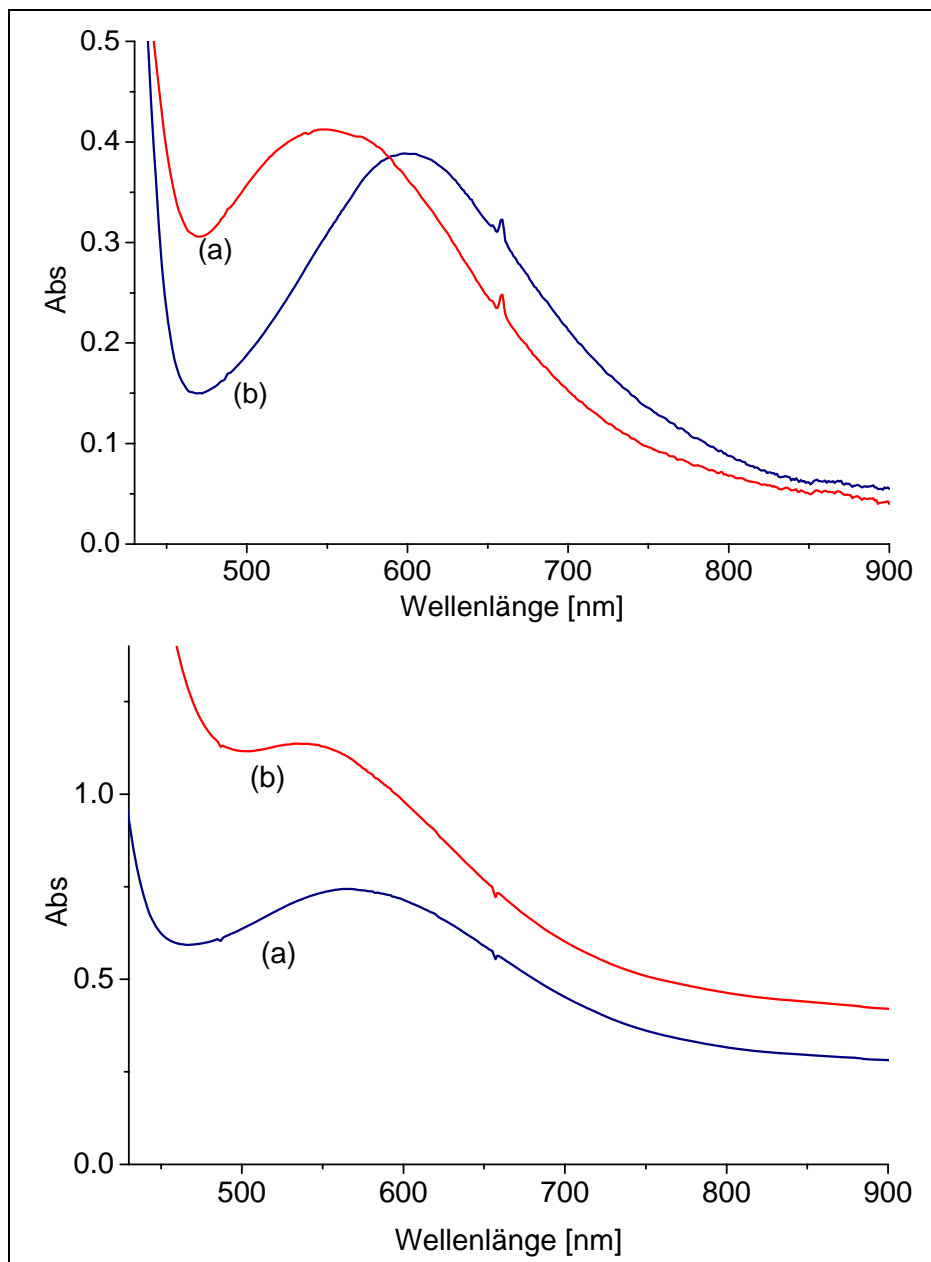


Abb. 4-13: Änderung im UV-vis-Spektrum vor (a) und nach (b) Zugabe von Pyridin-N-oxid in MeCN (oben) und in CH₂Cl₂ (unten) zur gebildeten Alkylperoxo-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ bei -40°C

Bei Zugabe von Pyridin-N-oxid, beobachtet man jedoch in keinem Fall die erwartete Zersetzung, stattdessen verschiebt sich in beiden Lösungsmitteln, Dichlormethan und

Acetonitril, das beobachtete Absorptionsmaximum um 30 nm zu tieferen Wellenlängen. Dieser Effekt ist aus reinen high-spin Systemen wie $[\text{Fe}^{\text{III}}(6\text{-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ bekannt und stammt von der Bildung des Basenadduktes. Der intensive Charge-Transfer Übergang dieses Adduktes überdeckt auch den Bereich bei 780 nm. Somit lässt sich nicht feststellen, ob sich zusätzlich die erwartete Eisen(IV)-Verbindung gebildet hat.

Wird die Reaktion des Alkylperoxo-Komplexes mit der Base Pyridin-N-oxid in Acetonitril ESR-spektroskopisch verfolgt, erkennt man eine Abnahme der Intensität des low-spin Komplexes und eine Zunahme der high-spin Verbindung (Abb. 4-14). Ob die low-spin Verbindung durch Koordination der Base in einen high-spin Zustand übergeht, oder ob sie sich zersetzt lässt sich mit den bisherigen Experimenten und Resultaten nicht feststellen. Eine möglicherweise entstehende Eisen(IV)-Verbindung wäre aufgrund des ganzzahligen Spins (low-spin $S = 1$, high-spin $S = 2$) und der damit verbundenen hohen Nullfeldaufspaltung im X-Band-ESR wahrscheinlich unsichtbar.

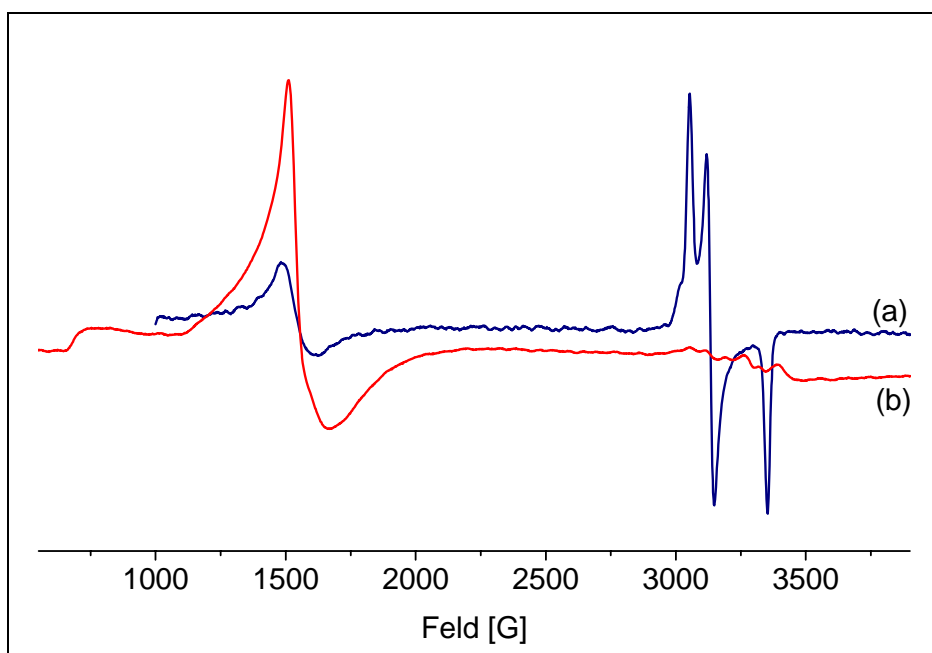


Abb. 4-14: Gemessenes ESR-Spektrum der Alkylperoxo-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN vor (a) und nach der Zugabe von Pyridin-N-oxid (b) jeweils bei 130 K

Anhaltspunkte über Stabilität und mögliche Zerfallsprodukte von Intermediaten lassen sich auch mittels Massenspektroskopie ermitteln. Schwierig bei der Untersuchung von

Intermediaten ist die Gewährleistung einer entsprechend tiefen Temperatur und milder Ionisierungsbedingungen. Hier bietet sich *Electrospray-Ionization*-Massenspektroskopie (ESI-MS) an, da man durch Variation der Ionisierungsspannung und Kühlen des Injektionsbereichs auch instabile Zwischenstufen charakterisieren kann. Zusätzlich lassen auch die direkten Zerfallsprodukte des eigentlichen Intermediates Rückschlüsse auf dessen ursprüngliche Natur zu.

Im Folgenden wurden Acetonitrillösungen der Eisen(II)-Eduktverbindung, des erzeugten Alkylperoxo-Komplexes und der Zerfallsprodukte mittels ESI-Massenspektroskopie untersucht. Die erhaltenen Signale konnten wie folgt zugeordnet werden.

Tab. 4-3: Massenspektrum der Eduktverbindung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN

m/z (Intensität)	Zuordnung	m/z (ber.)	Δ
267.33 (45%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$	267.58	0.25
287.53 (100%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$	288.09	0.56
643.13 (55%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})]^+$	643.08	0.05

Tab. 4-4: Massenspektrum der Alkylperoxo-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN aufgenommen bei tiefer Temperatur

m/z (Intensität)	Zuordnung	m/z (ber.)	Δ
275.24 (61%)	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})(\text{MeCN})]^{2+}$	276.08	0.41
282.63 (83%)	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OMe})(\text{MeCN})]^{2+}$	283.09	0.54
284.16 (100%)	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{O}^t\text{Bu})]^{2+}$	283.60	0.56
643.14 (29%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})]^+$	643.08	0.07
659.91 (22%)	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})(\text{OTf})]^+$	660.08	0.17
674.01 (34%)	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OMe})(\text{OTf})]^+$	674.10	0.09
676.94 (47%)	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{OH})_2(\text{OTf})]^+$	677.08	0.14

Tab. 4-5: Massenspektrum der Zerfallsprodukte der für Tab. 4-4 verwendeten Lösung in MeCN nach dem Erwärmen auf rt

m/z (Intensität)	Zuordnung	m/z (ber.)	Δ
267.33 (61%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$	267.58	0.25
282.67 (48%)		283.09	0.54
287.53 (100%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$	288.09	0.56
643.13 (72%)	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})]^+$	643.08	0.05
673.93 (72%)		674.10	0.17

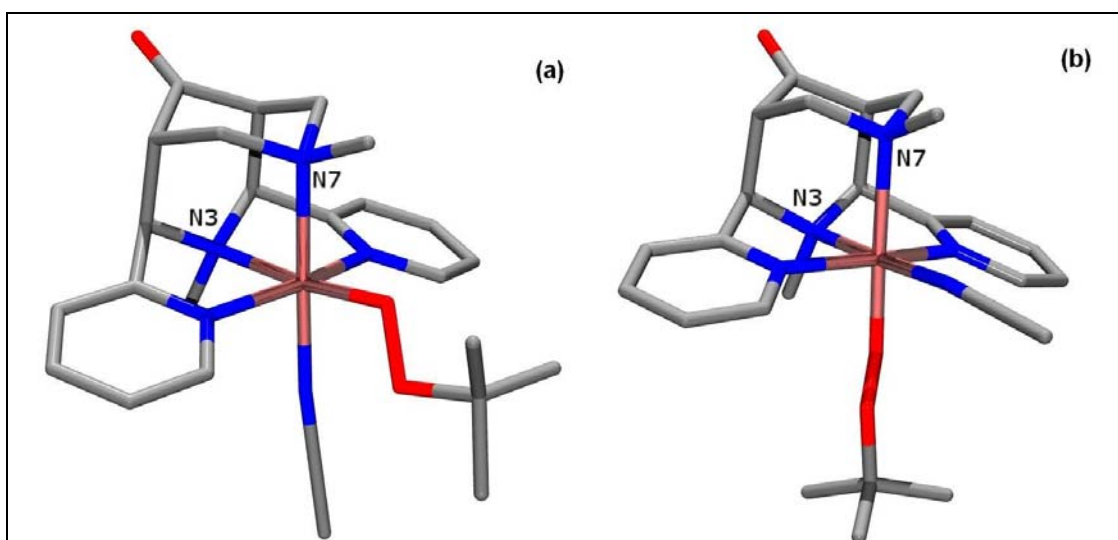
Das intensivste Signal im Spektrum der Intermediatlösung bei $m/z = 284.16$ passt zum erwarteten primären Zerfallsprodukt des high-spin Eisen(III)alkylperoxo-Komplexes. Das Signal bei $m/z = 676.94$ hingegen weist auf eine hochvalente Eisen(IV)-Verbindung wie $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{OH})_2(\text{OTf})]^+$ oder $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ hin, dies entspräche dem primären Zerfallsprodukt des low-spin Alkylperoxo-Komplexes. Beide Signale sind im dritten Spektrum nicht mehr vorhanden, was den Intermediatcharakter der primären Zerfallsprodukte belegt.

Betrachtet man die Massenspektren im zeitlichen Verlauf, erkennt man weitere Besonderheiten. Die Intensitäten weisen darauf hin, dass ein Teil der Intermediatlösung wieder zur Startverbindung zurückreagiert. Dies passt auch zu der Beobachtung, dass eine Lösung des Zerfallsproduktes bei nochmaliger Zugabe von $t\text{BuOOH}$ wieder bläulich wird. Zusätzlich erhält man in der Lösung des Zerfallsproduktes Signale bei $m/z = 282.67$ und 673.93 , diese Signale konnte bisher keiner bekannten Spezies zugeordnet werden. Sie stammen wahrscheinlich von Zersetzungsprodukten, wie sie beispielsweise durch Oxidation des Ligandenrückgrats entstehen können.

4.4. Analyse der Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung mittels DFT Methoden

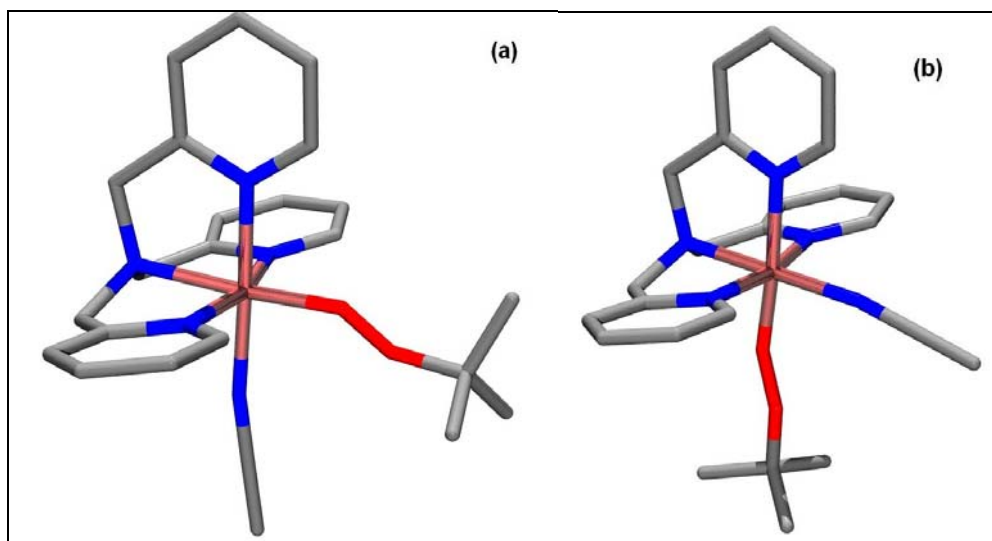
Die zuvor experimentell charakterisierten Eisen(III)alkylperoxo-Verbindungen wurden mittels DFT-Methoden (B3LYP/6-31G(d)) untersucht. Ziel war die Berechnung der Struktur in Lösung und die Verifizierung der Zuordnung der Banden im Schwingungsspektrum. Auch der energetische Unterschied zwischen high- und low-spin Zustand war von Interesse.

Wie in Abb. 4-15 gezeigt, sind bei der Betrachtung des $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ -Systems zwei Koordinationsisomere zu beachten. Zum einen kann das end-on gebundene Alkylperoxid in der Ebene der Pyridine *trans* zum tertiären Amin N^3 gebunden sein (Abb. 4-15, Isomer a). Zum anderen ist eine Koordination senkrecht zu dieser Ebene *trans* zum Amin N^7 möglich (Abb. 4-15, Isomer b). Die beiden Koordinationsisomere unterscheiden sich vor allem in der Labilität der Fe-O Bindung. So sind in der Pyridinebene *trans* zu N^3 koordinierte Liganden immer stärker gebunden als solche, die senkrecht dazu *trans* zu N^7 koordiniert sind^[31]. Dies ist aus den unterschiedlichen Bindungslängen ersichtlich. Zudem werden verschiedene Komplexe mit Koliganden wie MeCN, H_2O , OH^- und auch die fünffach koordinierten Verbindungen berechnet. Für alle Komplexe werden high- und low-spin Geometrien betrachtet. Durch die zugehörigen Frequenzanalysen werden alle Geometrien als lokale Minima verifiziert.



**Abb. 4-15: DFT-Strukturen der beiden Koordinationsisomere
der $\text{Fe}(\text{L})$ -Komplexe**

Zusätzlich werden, um die Qualität der Rechnungen bewerten zu können, die mit der verwendeten Methode (B3LYP, 6-31G(d)) erreicht wird, die Eisen(III)alkylperoxo-Komplexe mit den Liganden tpa und 6-Me₃-tpa untersucht. Bei diesen Systemen ist Dank der publizierten Normalkoordinatenanalysen eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden möglich^[53, 54]. Weiterhin existieren von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ Strukturdaten aus einer gefrorenen Lösung, die mittels Röntgen-Absorptionsspektroskopie (EXAFS) ermittelt wurden^[56]. Es ist somit möglich, die berechneten Eisen-Ligand Abstände bei $[\text{Fe}(\text{tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ direkt zu bewerten. Auch bei diesen Systemen mit tetradentaten Liganden sind zwei Koordinationsisomere möglich, entweder kann die Alkylperoxo-Einheit *trans* zum tertiären Amin (Abb. 4-16, Isomer a) oder *trans* zu einem der Pyridine (Abb. 4-16, Isomer b) koordinieren. Für beide Isomere wurden jeweils DFT Analysen durchgeführt.



**Abb. 4-16: DFT-Strukturen der beiden Koordinationsisomere
der Fe(tpa)-Komplexe**

Durch die spektroskopischen Untersuchungen, vor allem durch die Resonanz-Raman-Spektren, konnte gezeigt werden, dass sich die Chromophore der tpa- und der Bispidon-Eisenalkylperoxo-Komplexe elektronisch und sterisch ähnlich sind^[53, 54]. Folglich ist davon auszugehen, dass eine theoretische Methode, mit der das $[\text{Fe}(\text{tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ -System beschrieben werden kann, auch für Eisenbispidon-Komplexe gültig ist.

Vergleicht man die mit DFT berechneten Strukturen miteinander, so fällt auf, dass die Unterschiede zwischen high- und low-spin Verbindungen deutlich größer sind, als die

Unterschiede innerhalb dieser zwei Gruppen. So ist allen low-spin Eisen(III)alkylperoxo-Verbindungen eine kurze, starke Fe-O Bindung gemein. Die O-O-Bindung hingegen ist relativ lang und somit aktiviert. Die high-spin Alkylperoxo-Verbindungen fallen durch eine lange Fe-O Bindung und eine kurze O-O Bindung auf. Dieser Unterschied in den Bindungseigenschaften war zu erwarten und liefert bei den bereits untersuchten Fe(tpa)-Systemen die Erklärung für die beobachteten unterschiedlichen Zerfallswege der Intermediate^[55].

Tab. 4-6: Eisen-Sauerstoff- und Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungslängen der berechneten Alkylperoxo-Strukturen (Isomer a = OO'Bu *trans* zu N³; Isomer b = OO'Bu *trans* zu N⁷)

Isomer (a)	Fe(L)/MeCN	Fe(L)/H ₂ O	Fe(L)/OH	Fe(L)	Fe(tpa) (a)
r(FeO) [Å] ls	1.78	1.79	1.80	1.74	1.78
hs	1.91	1.88	1.89	1.89	1.86
r(OO) [Å] ls	1.42	1.45	1.46	1.42	1.43
hs	1.38	1.41	1.44	1.40	1.40
Isomer (b)					Fe(tpa) (b)
r(FeO) [Å] ls	1.78	1.79	1.81	-	1.79
hs	1.86	1.86	1.87	-	1.92
r(OO) [Å] ls	1.43	1.46	1.46	-	1.42
hs	1.40	1.42	1.45	-	1.38

Die experimentell ermittelten Strukturparameter für $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ ergeben einen mittleren Fe-N Abstand von 1.96 Å für die Koordinationssphäre des Liganden und eine Bindungslänge von 1.78 Å für die Fe-O Bindung. Die DFT-Rechnungen reproduzieren diese Werte mit einem mittleren Fe-N Abstand von 1.99 Å und einem Fe-O Abstand von 1.78 Å sehr gut. Auch im Vergleich der berechneten Schwingungsspektren mit den experimentellen Resonanz-Raman-Spektren fällt generell eine große Übereinstimmung auf (Tab. 4-7).

Im Falle der low-spin Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung, $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{X})]^{2+}$ tritt erwartungsgemäß die größte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung bei dem Komplex mit einem koordinierten Acetonitrilmolekül auf. Hier liegt die Abweichung von gemessener und berechneter Frequenz im Falle der Eisen-Sauerstoff-Schwingung bei beeindruckenden 4 bzw. 7 cm⁻¹. Die beobachtete Abweichung der Sauerstoff-Sauerstoff-

Bindung hingegen ist mit 79 bzw. 70 cm^{-1} deutlich größer, liegt aber immer noch innerhalb einer Fehlergrenze von 10%, wie sie die verwendete DFT-Methode erwarten lässt. Wie beobachtet, koppelt die O-O Schwingung stark mit der ^{tert}Butylgruppe, diese Kopplung wird offensichtlich nicht optimal von den Rechnungen reproduziert.

Im Falle der high-spin Verbindung ist es schwierig, den sechsten Liganden zu identifizieren, da die Abweichungen in allen Fällen ähnlich sind. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen des ebenfalls berechneten tpa-Systems $[\text{Fe}(\text{6-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$ und nimmt an, dass sich die hier gefundenen Abweichungen qualitativ auf die anderen berechneten high-spin Alkylperoxo-Komplexe übertragen lassen, erwartet man eine Unterschätzung der Fe-O und O-O-C Schwingung und eine Überschätzung der O-O Schwingung. Damit läge im acetonitrilfreien System entweder die pentadentate Spezies oder die Spezies mit einem koordinierten Wassermolekül vor.

Tab. 4-7: Eisen-Sauerstoff- und Sauerstoff-Sauerstoff-Schwingungen der berechneten Alkylperoxo-Frequenzanalysen (Isomer a = $\text{OO}^t\text{Bu trans zu N}^3$; Isomer b = $\text{OO}^t\text{Bu trans zu N}^7$)

ls Alkylperoxide (Isomere a / b)						
	exp.	Fe(L)(MeCN)	Fe(L)(H ₂ O)	Fe(L)(OH)	Fe(L)	tpa (exp)
$\nu(\text{FeO}) [\text{cm}^{-1}]$	694	700 / 703	678 / 686	677 / 666	710	709 / 700 (696)
$\nu(\text{OOC}) [\text{cm}^{-1}]$	-	842 / 842	823 / 855	877 / 873	822	847 / 846
$\nu(\text{OO}) [\text{cm}^{-1}]$	790	869 / 860	867 / 858	903 / 897	908	867 / 870 (796)
hs Alkylperoxides (Isomere a / b)						
	exp.	Fe(L)(MeCN)	Fe(L)(H ₂ O)	Fe(L)(OH)	Fe(L)	6-Me ₃ -tpa (exp)
$\nu(\text{FeO}) [\text{cm}^{-1}]$	652	599 / 622	606 / 630	641 / 659	628	614 / 593 (637)
$\nu(\text{OOC}) [\text{cm}^{-1}]$	845	811 / 816	809 / 812	861 / 860	800	818 / 812 (842)
$\nu(\text{OO}) [\text{cm}^{-1}]$	875	930 / 902	895 / 894	914 / 910	889	890 / 931 (876)

Der energetische Abstand zwischen high- und low-spin Zustand wird ebenfalls betrachtet. Hierzu werden die Geometrien aller Isomere in beiden Spin-Zuständen optimiert und Frequenzrechnungen zur Ermittlung der Nullfeldenergie durchgeführt (Tab. 4-8).

Tab. 4-8: Energieunterschiede zwischen high- und low-spin Zuständen aller berechneten Alkylperoxo-Verbindungen (B3LYP/6-31G(d))

	$\Delta E(\text{ls-hs})$ [kJ/mol]
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, a	11.0
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, b	12.5
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, a	16.1
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, b	19.6
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{OH})]^+$, a	43.9
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{OH})]^+$, b	45.3
$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}'\text{Bu})]^{2+}$ (5-coord)	37.4
$[\text{Fe}(\text{tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, a	-4.8
$[\text{Fe}(\text{tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, b	-10.0
$[\text{Fe}(\text{6-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, a	41.0
$[\text{Fe}(\text{6-Me}_3\text{-tpa})(\text{OO}'\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$, b	31.4

Gut reproduziert werden konnten die Energieunterschiede der tpa-Derivate. Hier ergibt die DFT-Rechnung richtigerweise eine Stabilisierung des low-spin Zustandes bei Fe(tpa) und eine Stabilisierung des high-spin Zustandes für das dreifach methylierte Derivat. Im Falle des Fe(L)-Systems ist lediglich der qualitative Trend korrekt wiedergegeben. So weist der Acetonitril-Komplex die am wenigsten günstige high-spin Form auf. Experimentell beobachtet ist jedoch das gleichzeitige Auftreten von high- und low-spin Zustand, mit einem etwas höheren Anteil der low-spin Spezies. Das DFT-Resultat in Tab. 4-8 weist also einen Fehler von ca. 15 kJ/mol auf. Im Rahmen der erwarteten Genauigkeit dieser DFT-Methode ist das erhaltene Ergebnis akzeptabel, vor allem wenn man berücksichtigt, dass abgesehen vom koordinierten Lösungsmittelmolekül keinerlei Lösungsmittelleffekte berücksichtigt wurden.

5. Bildung einer Eisen(IV)oxo-Verbindung in Wasser

5.1. Kenntnisstand

Vor über 130 Jahren berichtete Fenton von der durch Eisensalze katalysierten Oxidation organischer Substrate mit Wasserstoffperoxid in saurem Medium^[57, 58]. Diese inzwischen als „Fenton-Reaktion“ bekannte Umsetzung bzw. der erweiterte Begriff der „Fenton-ähnlichen Reaktion“ steht inzwischen für eine Vielzahl unterschiedlichster Oxidationsreaktionen im biologischen und im katalytischen Bereich, die allgemein unter der Beteiligung niedervalenter Metallkomplexe (wie Fe^{II}, Cu^{II}, Ti^{III}, Cr^{II} oder Co^{II}) und Peroxiden stattfinden. So wird diese Reaktion in biologischen Systemen als Hauptquelle der reaktiven Sauerstoffspezies (reactive oxygen species, ROS) in der Zelle gesehen^[59-61] und für eine Vielzahl von Krankheiten, wie Krebs, Arteriosklerose und Alzheimer, verantwortlich gemacht^[62, 63].

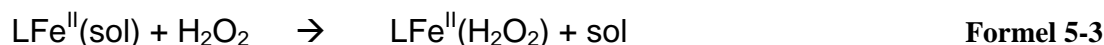
Einer der ersten mechanistischen Vorschläge kam im Jahre 1934 von Haber und Weiss^[64]. Sie schlugen als Schlüsselschritt die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) unter Bildung von Hydroxylradikalen vor.

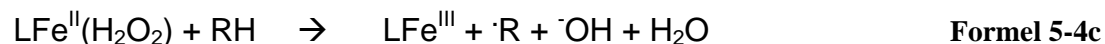
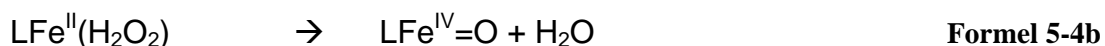
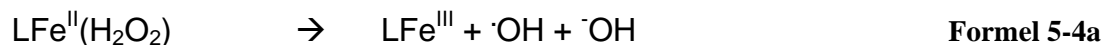


Zu etwa der gleichen Zeit wurde von Bray und Gorin die Bildung einer hochvalenten Eisenspezies als aktives Oxidanz formuliert^[65].



Bis heute ist weder die eigentlich reaktive Spezies noch der Mechanismus eindeutig geklärt und ein immer wiederkehrendes Thema in vielen Veröffentlichungen und Übersichtsartikeln^[66-72]. Die bisherigen Ergebnisse legen die Bildung eines Metall-H₂O₂-Adduktes nahe (Formel 5-3), welches dann unter einer der im Folgenden dargestellten Reaktionen (Formel 5-4a – 5-4c) weiterreagiert^[73, 74].





Welcher der in 5-4a bis 5-4c aufgezeigten Wege abläuft, scheint von den gewählten Reaktionsparametern abzuhängen.

Bis heute konnte allerdings noch keine hochvalente Eisenspezies unter Fenton-Bedingungen nachgewiesen werden (Formel 5-4b). In den letzten Jahren wurden bei der Charakterisierung dieser Art Spezies, häufig Eisen(IV)oxo-Intermediate, große Fortschritte gemacht. Besonders erwähnenswert ist hier der Nachweis einer Eisen(IV)-Zwischenstufe im Katalysezyklus der Taurin- α -Ketoglutarat-Dioxygenase (TauD)^[39] und die Charakterisierung verschiedener nicht-Häm Eisen(IV)oxo-Modellkomplexe, wie die im Jahre 2003 von Rohde et. al. veröffentlichte erste Kristallstruktur einer Eisen(IV)oxo-Verbindung^[40]. Durch die umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen dieser neuen Intermediate ist es nun möglich, Hinweise, wie Banden im UV-Vis-Spektrum, richtig zu deuten und durch gezielte Mössbauer-Experimente zu verifizieren. Wie sich zeigte, sind Eisen(IV)-Spezies häufiger vertreten als erwartet und zum Teil stabiler als ursprünglich angenommen.

Hier wird über die Existenz eines Eisen(IV)oxo-Komplexes berichtet, der sich mit Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung bildet und der bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil ist. Selbst nach den sich in den letzten Jahren abzeichnenden Fortschritten auf diesem Gebiet ist dies eine einzigartige Beobachtung.

5.2. Charakterisierung einer hochvalenten Eisen(IV)-Verbindung in Wasser

Bei der Reaktion des Eisen(II)-Komplexes des pentadentaten Liganden L_u mit Iodosobenzol in Wasser bildet sich aus der tiefgelben eine blassblaue Lösung (Verbindung **2**) mit elektronischen Übergängen bei $\lambda = 300, 550$ und 715 nm. Mit Eisen(II)-Komplexen kann Iodosobenzol durch Übertragung des Sauerstoffs als formales Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel wirken und so hochvalente Eisen(IV)oxo-Spezies erzeugen.

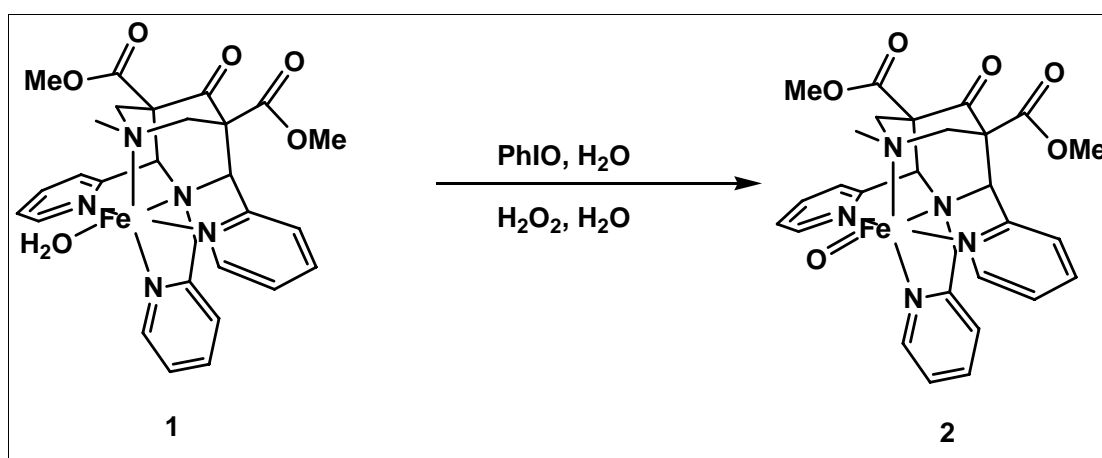


Abb. 5-1: Bildung des hochvalenten Eisenkomplexes $[Fe(O)(L_u)]^{2+}$

Die im optischen Spektrum beobachtete Bande bei $\lambda = 715$ nm liegt im typischen Bereich der low-spin ($S = 1$) Eisen(IV)oxo-Verbindungen (Tab. 5-1). Das Mössbauer-Spektrum der Verbindung bestätigt diese Vermutung. So hat Verbindung **2** eine Isomerenverschiebung von $\delta = 0.015$ mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.68$ mm/s. Diese Mössbauer Parameter sind typisch für die Familie der low-spin ($S = 1$) Eisen(IV)oxo-Komplexe^[40, 75-78]. Durch Messung des optischen Spektrums und Bestimmung der Fe^{IV} -Konzentration mittels Mössbauer-Spektroskopie kann die Extinktion berechnet werden. Man erhält so einen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Tab. 5-1: Spektroskopische Parameter der Familie der ls (S = 1) Fe^{IV}oxo-Verbindungen

	λ_{\max} [nm]	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Ref.
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(MeCN)] ²⁺ *	820	0.17	1.24	[40]
[Fe ^{IV} (O)(tpa)(MeCN)] ²⁺ **	724	0.01	0.93	[75]
[Fe ^{IV} (O)(N4Py)] ²⁺ ***	693	-0.04	0.93	[79]
[Fe ^{IV} (O)(BPMCn)] ²⁺ ****	753	0.07	1.04	[80]
Fe ^{IV} (O)(porphyrin)		0.04-0.12	1.3-2.3	[81]
[Fe ^{IV} (O)(L _u)] ²⁺	715	0.015	0.68	

* TMC: Tetramethylcyclam

** tpa: tris-(2-Pyridylmethyl)amin

*** N4Py: N,N-bis(2-Pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamin

**** BPMCN: N,N'-bis(2-Pyridylmethyl)-N,N'-dimethyl-trans-1,2-diaminocyclohexan

Eine Messung der magnetischen molaren Suszeptibilität mittels der Evans-Methode im NMR-Spektrometer ergibt einen Wert von $\chi = 4.59 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.28 \text{ B.M.}$ Der Gehalt an Eisen(IV) der gemessenen Probe wurde zuvor mittels UV-vis-Spektroskopie auf 81% bestimmt. Hinsichtlich der übrigen 19% kann davon ausgegangen werden, dass der überwiegende Teil einer high-spin Eisen(III)-Verbindung zuzuordnen ist, welche z.B. durch Synproportionierung von Eisen(II) und Eisen(IV) zu zwei Eisen(III) entstanden ist. Diese Interpretation wird auch durch Mössbauer-Spektroskopie gestützt. Damit lässt sich ein effektives magnetisches Moment von

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{eff}} &= 81\% \text{ ls Fe}^{\text{IV}} (S = 1) + 19\% \text{ hs Fe}^{\text{III}} (S = 2.5) \\
 &= 0.81 \times 2.828 \text{ B.M.} + 0.19 \times 5.916 \text{ B.M.} = 3.41 \text{ B.M.}
 \end{aligned}
 \quad \textbf{Formel 5-5}$$

erwarten. Dieser Wert stimmt in hoher Übereinstimmung mit der Messung überein.

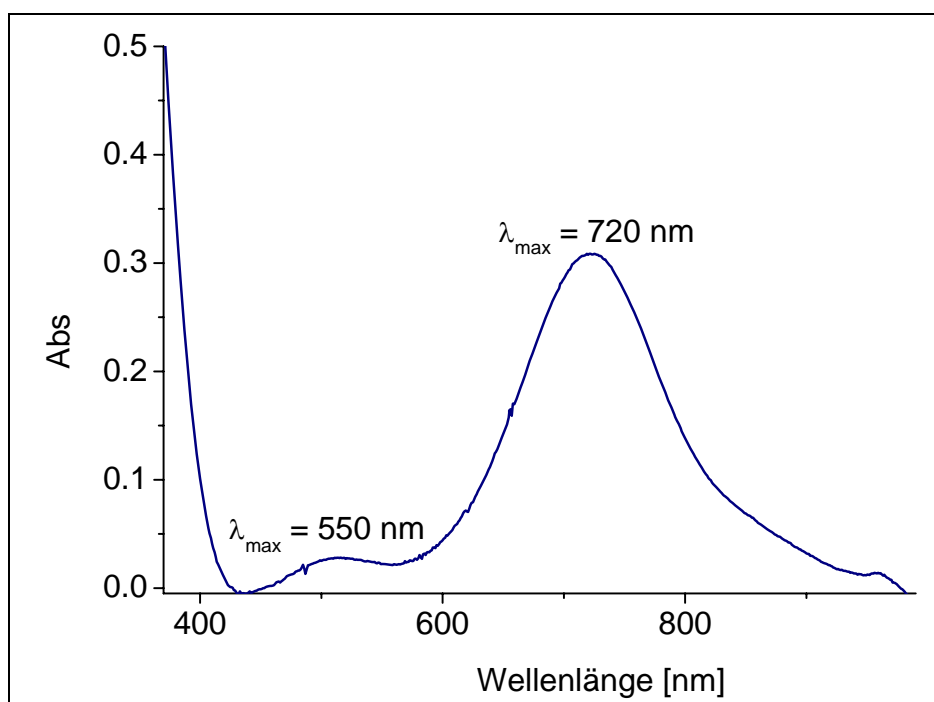


Abb. 5-2: UV-Vis-NIR-Spektrum von Verbindung 2 in Wasser, gebildet durch Reaktion mit PhIO in neutralem Wasser bei 0°C

Dieselbe hochvalente Eisenspezies **2** kann auch in reinem Wasser mit Wasserstoffperoxid gebildet werden. Sie ist bei Raumtemperatur mehrere Tage stabil.

Dies ist die erste stabile Eisen(IV)-Verbindung, die durch Bildung mit Wasserstoffperoxid in reinem Wasser direkt nachgewiesen werden konnte. Um weitere Informationen über ihre Bildung zu erhalten, wurden verschiedene Parameter wie Konzentration von H₂O₂, Temperatur und pH-Wert variiert.

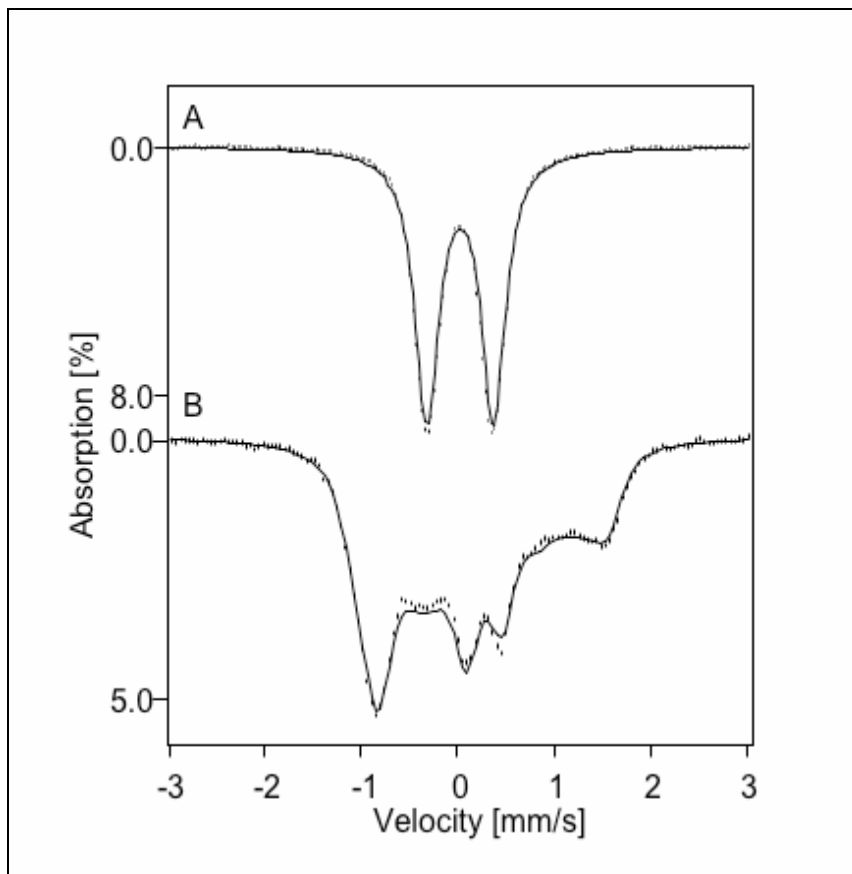


Abb. 5-3: 4.2K Mössbauer-Spektrum von Verbindung 2 aufgenommen mit $B = 0$ T (A) und $B = 8.0$ T (B). Die durchgezogenen Linien sind simulierte Spektren mit $D = +23(2) \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0$ (fest), $g = 2.0$, $A_x/g_n\beta_n = -22(2) \text{ T}$, $A_y/g_n\beta_n = -22(2) \text{ T}$, $A_z/g_n\beta_n \sim -5 \text{ T}$, $\Delta E_Q = 0.69(1) \text{ mm/s}$, $\eta = 0.5$, $\delta = 0.02 \text{ mm/s}$ (relativ zu Eisen bei 298 K) and $\Gamma = 0.29 \text{ mm/s}$.

Etwa 90% des ^{57}Fe in der Probe können Verbindung 2 zugeordnet werden, die übrigen 10% scheinen zu einer high-spin Eisen(III)-Verbindung zu gehören.

5.3. Reaktion von Wasserstoffperoxid mit $[Fe^II(L_u)]^{2+}$

5.3.1. Untersuchung in reinem Wasser

Um Informationen über die Reaktionsordnung zu erhalten, wird die Konzentration des Wasserstoffperoxids im Bereich zwischen 0.1 und 35 Äquivalenten variiert. Gemessen wird die Bildung der Spezies **2** im UV-Vis-Spektrometer durch Beobachtung der Absorption bei 715 nm als Funktion der Zeit. Der so gemessene zeitliche Verlauf der Eisen(IV)-Bildung kann sehr gut mit Hilfe einer Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben werden. Durch Auftragen der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die verwendeten Äquivalente Wasserstoffperoxid erhält man eine lineare Beziehung (Abb. 5-4). Die Reaktion ist folglich erster Ordnung in Wasserstoffperoxid.

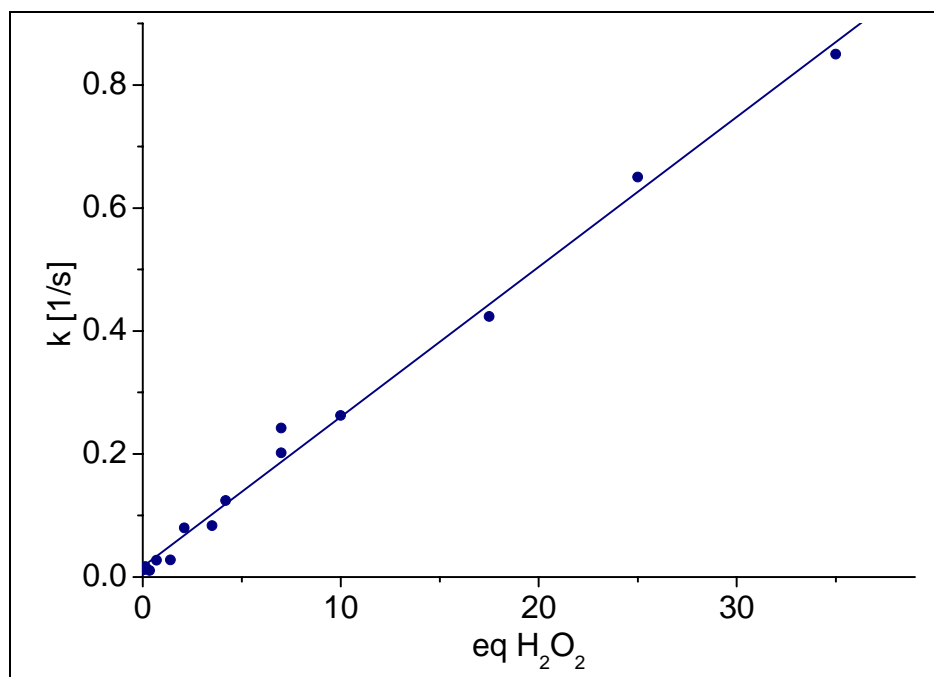
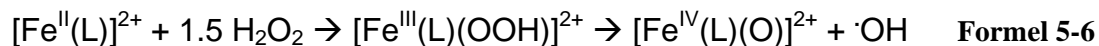


Abb. 5-4: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der H₂O₂-Konzentration bei 0°C in Wasser

Bei Betrachtung der Absorptionsspektren im zeitlichen Verlauf fällt ein isosbestischer Punkt bei 490 nm auf (Abb. 5-5), was auf eine direkte Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(IV) hinweist. Dies ist überraschend, da man zwei konsekutive Ein-Elektronen-Oxidationen hätte erwarten können. So beginnt der häufig formulierte Weg zu hochvalenten Eisenintermediaten

bei Eisen(II) und geht über eine Eisen(III)hydroperoxo-Zwischenstufe schließlich durch homolytische Spaltung der O-O Bindung zur Eisen(IV)oxo-Spezies über.



Man erwartet für eine intermediär auftretende Eisen(III)hydroperoxo-Verbindung eine intensive Charge-Transferbande im Bereich von $\lambda = 500\text{-}560 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 1000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Diese Spezies ist z.B. in Methanol bekannt^[32]. Hier hat sie ein Absorptionsmaximum von $\lambda = 560 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Eine solche Bande bzw. Hinweise darauf werden hier nicht beobachtet. Im Gegenteil, man beobachtet genau in diesem Bereich des Spektrums – bei 490 nm – einen isosbestischen Punkt mit sehr geringer Absorption.

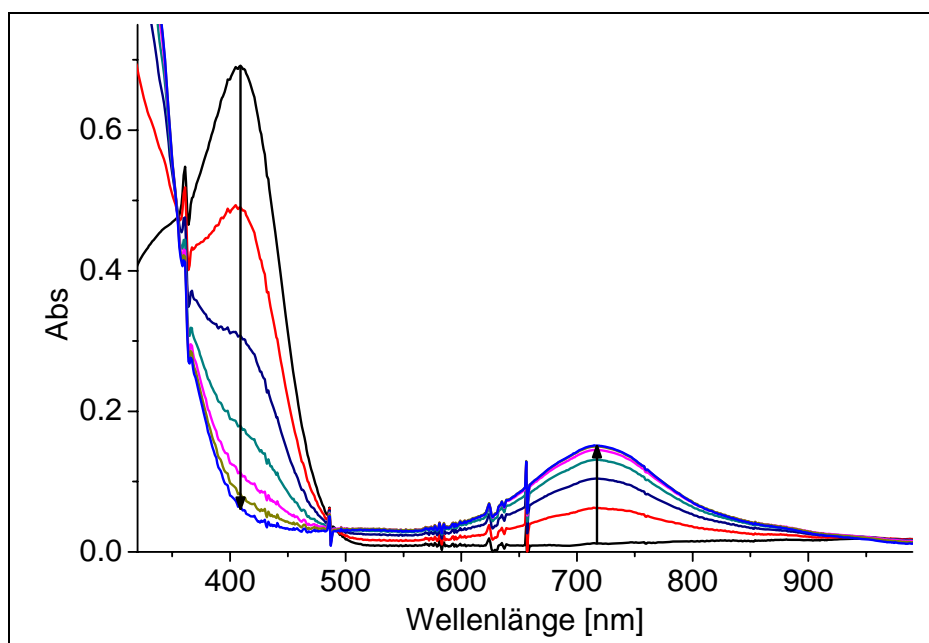


Abb. 5-5: Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})]^{2+}$ mit H_2O_2 zu $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$ in H_2O über 20 s bei 0°C

Da aus der Kombination von UV-Vis- und Mössbauer-Spektroskopie der Extinktionskoeffizient der Spezies bekannt ist, kann eine Aussage über die Ausbeute an Eisen(IV)oxo-Komplex getroffen werden. So beobachtet man bereits bei weniger als einem Äquivalent Wasserstoffperoxid die Bildung der hochvalenten Spezies, allerdings in sehr

geringer Ausbeute. Aber auch bei Verwendung eines großen Überschusses an Wasserstoffperoxid liegt die maximal erreichbare Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge von Eisen(II)-Komplex bei etwa 40% an Eisen(IV). Ein möglicher Grund hierfür kann die Synproportionierung der gebildeten Eisen(IV)-Verbindung mit noch vorhandenem Eisen(II)-Komplex zu zwei Äquivalenten der entsprechenden Eisen(III)hydroxo-Verbindung sein. Diese Reaktion wird nun genauer untersucht.

Hierzu wird mit dem Eisen(II)-Bispidonkomplex und einem Äquivalent Iodosobenzol in Wasser eine Lösung der Eisen(IV)oxo-Verbindung hergestellt, um diese dann mit einem weiteren Äquivalent Eisen(II)-Komplex, $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ bzw. freiem Eisen(II)salz $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ zu versetzen. Zwar beobachtet man in beiden Fällen eine Abnahme der Bande bei 715 nm, also eine Zersetzung der Eisen(IV)oxo-Verbindung, allerdings mit einem dramatischen Geschwindigkeitsunterschied (Abb. 5-6). Während im Falle der Zugabe von nicht komplexiertem Eisen(II) die Bande innerhalb von 10 Sekunden verschwindet, dauert dieser Vorgang im Falle der Zugabe des Eisen(II)-Komplexes etwa 10 Minuten. Der beobachtete Unterschied lässt sich vor allem durch die hohe sterische Abschirmung des Eisenzentrums im starren Bispidongerüst erklären. Die zu dieser Reaktion nötige Geometrie des Übergangszustandes, speziell der notwendige Eisen-Eisen-Abstand, ist durch die abschirmende Wirkung der Pyridinringe sehr ungünstig. Vergleicht man die Zerfalls- mit der Bildungsgeschwindigkeit unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, ist die Bildungsreaktion um den Faktor fünf schneller als die Reaktion mit dem Eisen(II)-Komplex. Dies ist eine mögliche Ursache für die begrenzte Ausbeute der Reaktion.

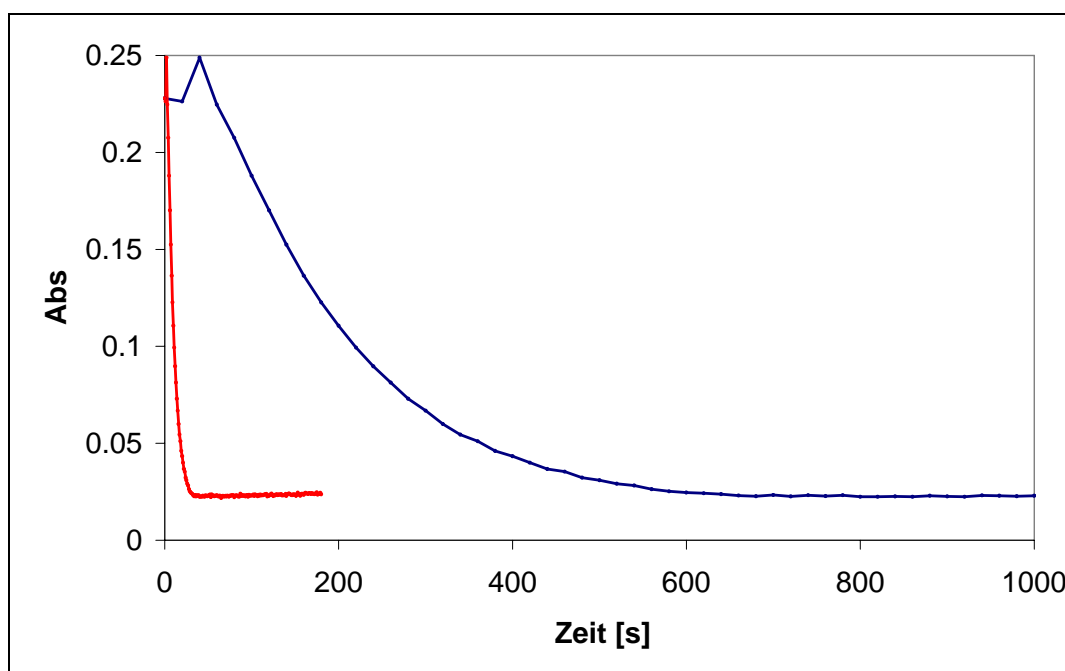


Abb. 5-6: Zerfall von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ bei Zugabe von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ in neutralem Wasser bei 0°C

Um weitere Informationen über die Bildungsreaktion zu erhalten, werden die Aktivierungsparameter ermittelt. Hierzu werden die Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich zwischen 0°C und 25°C gemessen und die Aktivierungsparameter mittels Eyring-Beziehung bestimmt. Man erhält so eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 29 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -154 \pm 14 \text{ K} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Werte unterscheiden sich stark von jenen, die bei der bekannten homolytischen Spaltung von Eisen(III)alkylperoxo-Verbindungen bestimmt wurden (siehe Tab. 5-2). Hier erfolgt im ersten Schritt die Bildung eines Eisen(III)alkylperoxo-Komplexes, welcher im zweiten Schritt durch homolytische Spaltung der O-O Bindung zu einer Eisen(IV)oxo-Spezies und einem Alkoxyradikal zerfällt^[55].

Besser passen die Aktivierungsenthalpien des untersuchten Systems zu Werten, wie sie durch theoretische Betrachtungen einer heterolytischen Spaltung^[82] bzw. eines „Radical-Rebound“-Mechanismus^[83] ermittelt wurden.

Tab. 5-2: Aktivierungsparameter von OO-Bindungsspaltungen

	ΔH^\ddagger [kJ×mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [K×J ⁻¹ mol ⁻¹]	
[Fe(tpa)] ²⁺ + ^t BuOOH ^[55]	52	-74	Homolytisch
[Fe(tpa)] ²⁺ + ^t BuOOH + PyO ^[55]	50	-42	Homolytisch
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + H ₂ O ₂ ^[83]	25		Rebound
[Fe(OO-Pterin)] ⁺ ^[82]	20		Heterolytisch
[Fe(L _u)] ²⁺ + H ₂ O ₂	29	-154	Experiment

Die Übertragbarkeit der Literaturwerte auf das vorgestellte System ist allerdings begrenzt. Kaizer et.al. verwenden ein Alkylhydroperoxid an Stelle von Wasserstoffperoxid. Buda et.al. benötigen für den vorgestellten „Rebound“-Mechanismus ein zweites koordiniertes Wasser, und auch das von Bassan et.al. vorgestellte System weicht in beträchtlichen Punkten vom Fe(L_u)-System ab.

5.3.2. Untersuchung in wässriger saurer Lösung

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, vor allem wenn man sich mit Fenton-Chemie beschäftigen will, das Verhalten bei unterschiedlichen pH-Werten, speziell in saurem Milieu. Gibt man Perchlorsäure zu einer 1 mM Lösung von [Fe^{IV}(L_u)(O)]²⁺, so zeigt sich, dass bis zu einem pH Wert von etwa 2 die gebildete Spezies stabil ist. Da auch die Stabilität der Eisen(II)-Startverbindung in diesem pH Bereich (pH < 2) stark abnimmt, findet die Zersetzung analog über eine Protonierung eines Stickstoffdonors statt, worüber die Eisen(IV)oxo-Einheit destabilisiert wird. Die Eisen(IV)oxo-Einheit ist folglich nicht nukleophil.

Zur Untersuchung des Einflusses von Säure auf die Bildungsreaktion der Fe^{IV}oxo-Spezies wird der pH-Wert der Fe^{II}-Lösung mit Perchlorsäure eingestellt und die Bildung der Bande bei 715 nm nach Zugabe von H₂O₂ verfolgt. Somit wird sichergestellt, dass nur eine minimale Störung des untersuchten Systems auftritt, da man davon ausgehen kann, dass Perchlorat als konjugierte Base nicht koordiniert und keinen direkten Einfluss auf das System hat.

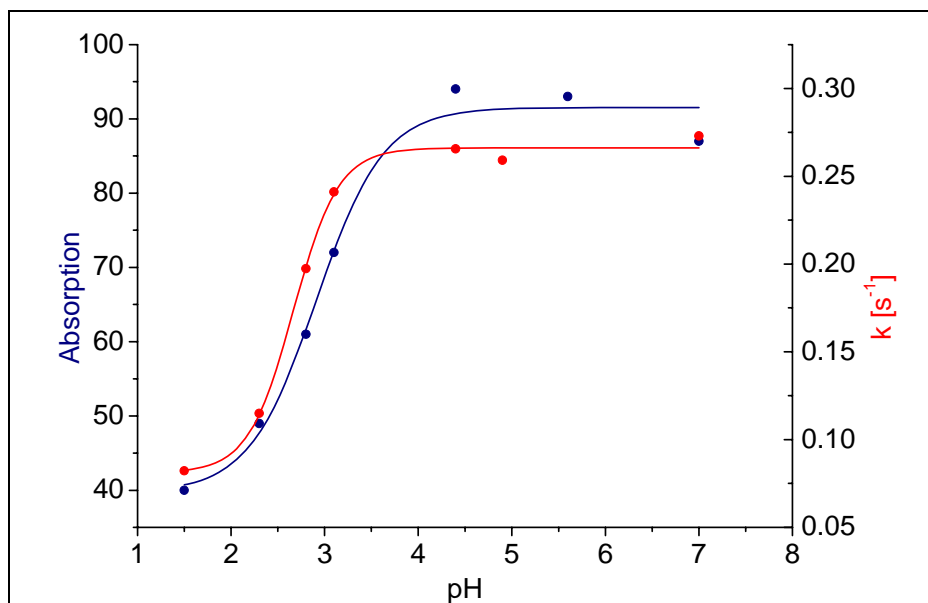


Abb. 5-7: Einfluss des pH-Werts auf Ausbeute und Geschwindigkeit der Bildung von $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ in neutralem Wasser bei 0°C durch Reaktion mit 10 eq H_2O_2

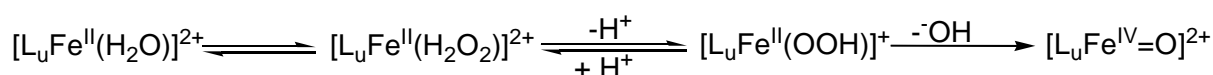
Bei abnehmendem pH-Wert findet sowohl eine Verlangsamung der Reaktion als auch eine Verringerung der Ausbeute (Abb. 5-7) statt. Auffällig ist der sigmoidale Verlauf der erhaltenen Messwerte. Dies ist ein direkter Hinweis auf einen vorhandenen Protonierungs- / Deprotonierungsschritt im Reaktionsverlauf mit einem pK_s -Wert zwischen 2.5 und 3. Für einen solchen Schritt sind mehrere Spezies denkbar. Hierfür käme prinzipiell eine Eisen(II)- oder Eisen(III)-Spezies in Frage, wobei die bisherigen Beobachtungen eine Eisen(III)-Zwischenstufe als unwahrscheinlich erscheinen lassen. Weiterhin könnte ein koordiniertes Wasser oder ein Wasserstoffperoxidmolekül deprotoniert werden. Experimentelle Daten zu Säurekonstanten von an Eisen(II) oder Eisen(III) koordiniertem Wasserstoffperoxid sind nicht verfügbar, so dass diese abgeschätzt werden müssen. In Tabelle 5-3 sind relevante Reaktionen mit den entsprechenden Säurekonstanten aufgezeigt. Zur Ermittlung der Säurekonstante des koordinierten Wassers von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ wird der Komplex in Wasser mit entgaster 0.1 M NaOH-Lösung einem pH-Bereich zwischen pH = 3 bis 11 titriert. Der pK_s -Wert des koordinierten Wassers konnte so mit 7.6 bestimmt werden.

Tab. 5-3: pK_s-Werte relevanter Reaktionen

	pK _s	Ref
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^- + \text{H}^+$	15.7	[84]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOO}^- + \text{H}^+$	11.7	[85]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$	9.2	[86]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	2.8	[87]
$[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$	7.6	

Der untersuchte Eisen(II)-Komplex ist, bedingt durch den elektronischen Einfluss seiner Stickstoffliganden, etwas saurer als reines Hexaquaeisen(II) ($\text{pK}_s(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O})) = 7.6$ vs. $\text{pK}_s(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6) = 9.2$). Zusätzlich ist Wasserstoffperoxid eine leicht stärkere Säure verglichen mit Wasser ($\text{pK}_s(\text{H}_2\text{O}) = 15.7$ vs. $\text{pK}_s(\text{H}_2\text{O}_2) = 11.7$). Die Dissoziationskonstante des koordinierten Wasserstoffperoxids bei $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ kann dadurch mit $\text{pK}_s = 3$ bis 3.5 abgeschätzt werden. Der bei der Bildung der Eisen(IV)oxo-Verbindung beobachtete Wert von 2.5 bis 3 stimmt gut mit dieser Abschätzung überein

Wenn man die bisher gemachten Beobachtungen zusammenfasst, scheint der erste Schritt der Bildung von $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ aus $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ein Ligandenaustausch von Wasser zu Wasserstoffperoxid zu sein. Im Anschluss erfolgt ein Deprotonierungsschritt zu einer $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{OOH})]^+$ -Spezies. Bei niedrigem pH-Wert liegt dieses Gleichgewicht auf der Seite der protonierten Spezies, was die langsamere Reaktion erklärt. Der letzte Schritt ist eine heterolytische Spaltung der O-O Bindung und somit formal eine Zwei-Elektronen-Oxidation des Eisens von Eisen(II) zu Eisen(IV)oxo (siehe Formel 5-7).


Formel 5-7: Bildung der Fe(IV)oxo Spezies durch H₂O₂ in Wasser

Die höhere Ausbeute bei höheren pH-Werten zeigt, dass die Reaktion, sobald die Stufe der Eisen(II)hydroperoxo-Spezies erreicht ist, selektiv zur Eisen(IV)oxo-Verbindung zerfällt. Die Nebenreaktionen, die für die geringe Ausbeute verantwortlich sind, laufen auf der Stufe des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ -Komplexes ab. Hier kommt zum einen die bereits untersuchte Synproportionierung von Eisen(II)- und Eisen(IV)-Verbindung, zum anderen auch ein Zerfall

nach dem „klassischen“ Fenton-Mechanismus zu Eisen(III) und Hydroxylradikalen in Frage. Bei einem solchen Mechanismus würde keine Eisen(III)hydroperoxo-Spezies auftreten. Dies passt gut zu dem beobachteten isosbestischen Punkt bei 490 nm.

5.3.3. Untersuchung in Acetat- und Citrat-Pufferlösungen

Nach den Beobachtungen in reinem Wasser und in saurer Lösung werden zur Absicherung die Experimente in gepufferten Lösungen wiederholt. Hierbei wird zu Beginn ein 0.05 M Citratpuffer verwendet. Bedingt durch die drei Carboxylgruppen, hat Citrat den Vorteil, einen weiten Pufferbereich von pH = 2-6 zu ermöglichen. Allerdings muss beachtet werden, dass Citrat auch an das Eisenzentrum koordinieren kann.

Bei Messung der Abhängigkeit von Ausbeute und Geschwindigkeit vom gewählten pH-Wert, beobachtet man andere Abhängigkeiten als in reinem Wasser (Abb. 5-8). Die Reaktion wird mit sinkendem pH-Wert schneller, gleichzeitig nimmt die Ausbeute ab. Bei höherem pH-Wert ist die Reaktion zwar vergleichsweise langsam, jedoch liegt die Ausbeute auch im Vergleich mit dem ungepufferten System sehr hoch. Während man in reinem Wasser Ausbeuten von maximal 20-25 % mit 10 eq Wasserstoffperoxid erreicht, sind nun Ausbeuten von über 60 % bei Verwendung derselben Menge H_2O_2 möglich.

Um zu prüfen, ob der beobachtete Effekt auf die Koordination der Carboxylatgruppen an das Eisenzentrum zurückzuführen ist, werden Bildungsgeschwindigkeit und Ausbeute auch in Acetatpufferlösung untersucht (Abb. 5-9). Hier sollten vergleichbare Effekte auftreten.

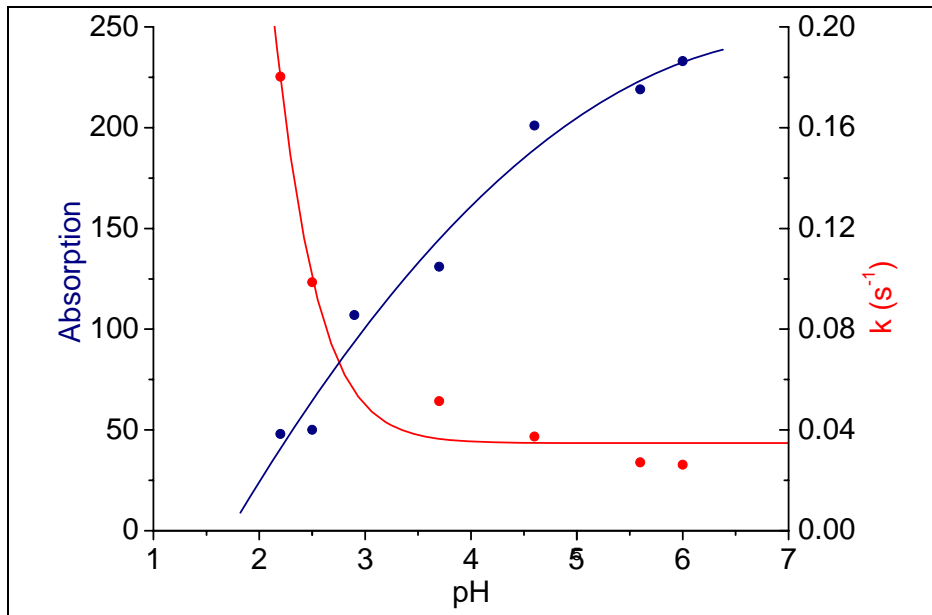


Abb. 5-8: Einfluss des pH-Werts auf Ausbeute und Geschwindigkeit in 0.05 M Citratpuffer der Bildung von $[\text{Fe}(\text{L}_\text{u})(\text{O})]^{2+}$ bei 0°C durch Reaktion mit 10 eq H_2O_2

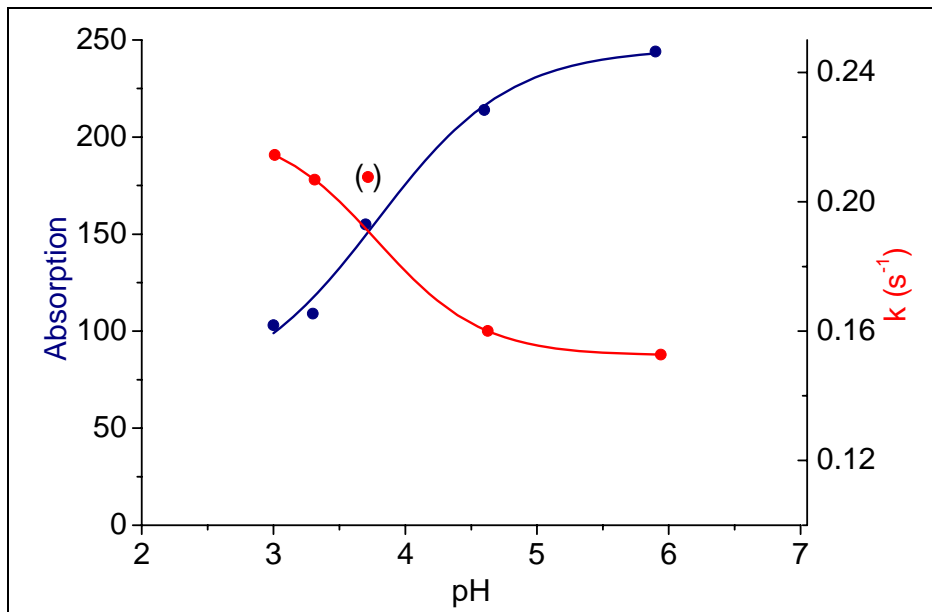


Abb. 5-9: Einfluss des pH-Werts auf Ausbeute und Geschwindigkeit in 0.05 M Acetatpuffer der Bildung von $[\text{Fe}(\text{L}_\text{u})(\text{O})]^{2+}$ bei 0°C durch Reaktion mit 10 eq H_2O_2

Die Beobachtungen in Acetat ähneln tatsächlich denen in Citrat, so steigt auch hier die Ausbeute auf über 60%, allerdings ist die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit vom pH-Wert geringer. Diese variiert lediglich in einem Bereich von 0.16 bis 0.22 s⁻¹, ist aber qualitativ vergleichbar.

Der verwendete Puffer hat demnach tatsächlich einen Einfluss auf die Reaktion. Offensichtlich koordiniert die Pufferbase bei hohem pH-Wert an das Eisenzentrum, was die Reaktion verlangsamt. Bei niedrigem pH-Wert liegen Citrat und Acetat vollkommen protoniert vor, so dass die Ergebnisse hier den Werten der ungepufferten, sauren Lösung gleichen. Bemerkenswert ist, dass die Ausbeute bei hohem pH-Wert extrem steigt. Dies weist auf die Koordination einer Carboxylatgruppe an das Eisenzentrum hin. Dadurch werden offensichtlich Nebenreaktionen wie die Synproportionierungsreaktion während der Bildungsphase der Eisen(IV)oxo-Verbindung unterdrückt.

Die Aktivierungsparameter werden für verschiedene pH-Werte im Bereich von pH = 3.3 bis 5.9 im Temperaturbereich zwischen 0° und 25°C mittels der Eyring-Beziehung in Acetat-Pufferlösung ermittelt. Sie sind im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig vom eingestellten pH-Wert. So ergibt sich eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 24 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -169 \pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Diese Werte entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den Aktivierungsparametern in wässriger Lösung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hat sich folglich durch Einsatz von Acetat als Puffer nicht geändert. Auch erhält man erneut lediglich einen isosbestischen Punkt bei 490 nm und folglich keine Hinweise auf die Existenz einer Eisen(III)hydroperoxo-Spezies. Man kann also davon ausgehen, dass sich der eigentliche Bildungsmechanismus in Gegenwart des Puffers nicht ändert.

Tab. 5-4: Ermittelte Aktivierungsparameter in Acetat-Puffer bei verschiedenen pH-Werten

pH-Wert	$\Delta H^\ddagger [\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}]$	$\Delta S^\ddagger [\text{J} \times \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
3.3	22.8	-174.0
3.7	25.2	-164.8
4.5	25.4	-165.5
5.9	23.7	-172.9

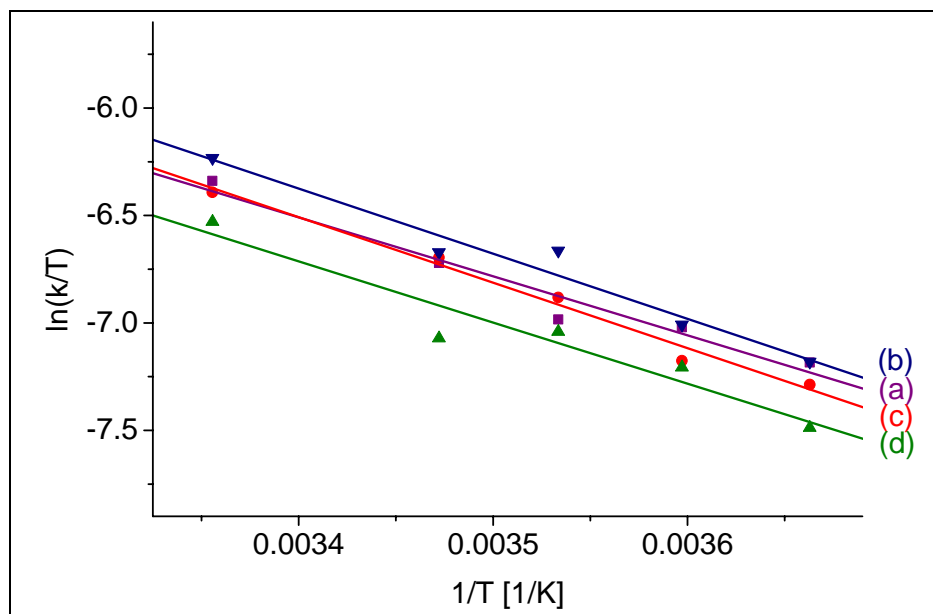


Abb. 5-10: Eyring-Plot bei verschiedenen pH-Werten in Acetat-Pufferlösung
a) pH = 3.3, b) pH = 3.7, c) pH = 4.5, d) pH = 5.9

5.3.4. Untersuchung in basischer Lösung

Gibt man Wasserstoffperoxid zu einer basischen Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)]^{2+}$ (pH = 13), bildet sich ein tief blaues Intermediat. Es hat eine schwache Charge-Transfer Bande bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ ($\epsilon = 600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die blaue Lösung färbt sich innerhalb von wenigen Stunden wieder gelb, folglich ist das gebildete Intermediat weniger stabil als die Eisen(IV)oxo-Spezies.

Dasselbe Intermediat erhält man, wenn man zu einer wässrigen Lösung des Eisen(II)-Komplexes Kaliumsuperoxid zugibt. In beiden Fällen erhält man identische UV-vis- und Resonanz-Raman-Spektren. Im Raman-Spektrum finden sich zwei resonanzverstärkte Banden bei $\nu = 484$ und $\nu = 828 \text{ cm}^{-1}$. Diese stimmen sehr gut mit der side-on Eisen(III)peroxo-Spezies des $\text{Fe}(\text{L}_u)$ -Systems in Methanol überein ($\nu(\text{FeO}) = 493 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{OO}) = 827 \text{ cm}^{-1}$)^[32]. Die dort durch Isotopenmarkierung erhaltene Zuordnung kann auch für diese Spezies übernommen werden. Auch das ESR-Spektrum mit g-Werten von 9.9, 8.9, 5.1, 4.3, 3.5 passt zu dieser bisher nur in Methanol bekannten Verbindung.

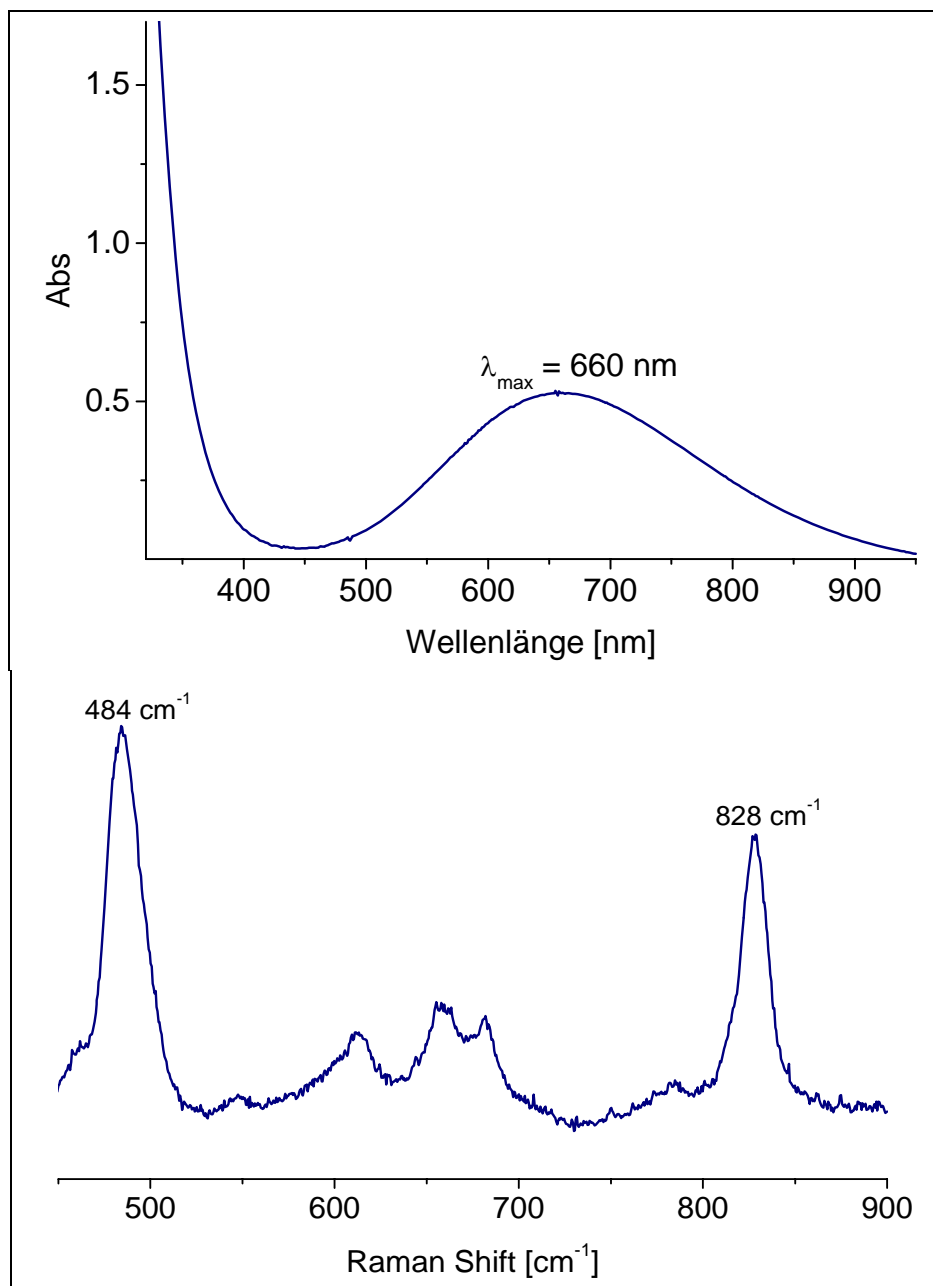


Abb. 5-11: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_u)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ in H_2O

oben: UV-Vis-Spektrum bei 0°C; unten: Resonanz-Raman-Spektrum bei 77 K

Auffällig ist allerdings der Unterschied der optischen Spektren in Wasser und Methanol. So liegt in Methanol das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 720 \text{ nm}^{[32]}$, während es in Wasser bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ liegt. Eine mögliche Ursache ist die Dissoziation eines der Pyridindonoren, so dass man in einem Fall eine sechs- im anderen Fall eine siebenfach koordinierte Spezies beobachtet.

Schaut man sich nun die Reaktion im Grenzbereich bei einem pH Wert von 10 an, stellt man fest, dass hier zuerst die hochvalente Eisen(IV)oxo-Verbindung gebildet wird (Bande bei $\lambda = 715 \text{ nm}$), erst im Anschluss daran erkennt man eine Verschiebung der Bande auf $\lambda = 660 \text{ nm}$ (Abb. 5-12).

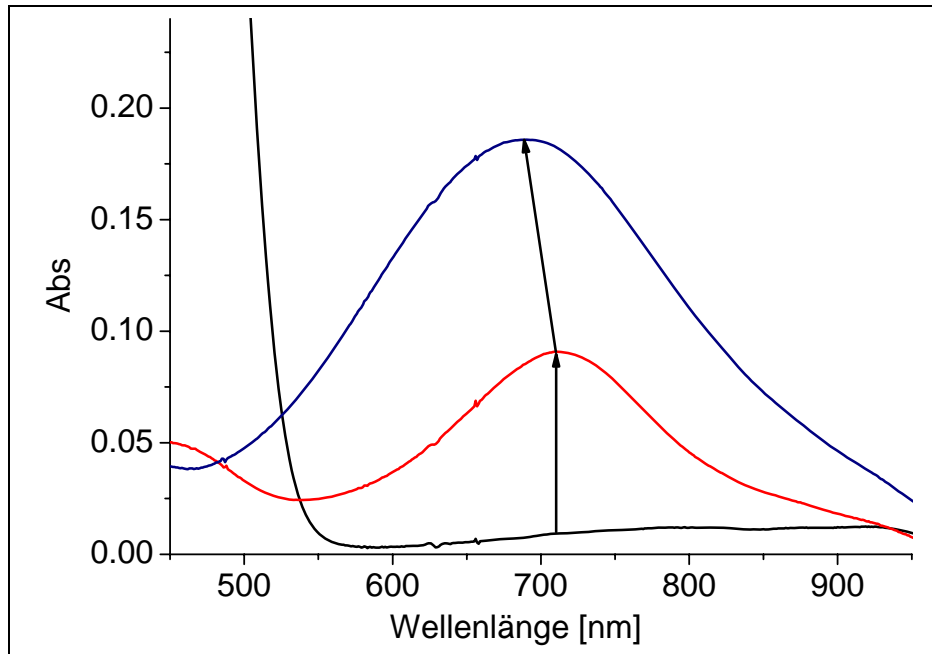


Abb. 5-12: Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{solv.})]^{2+}$ mit H_2O_2 in basischer wässriger Lösung (pH = 10) bei 0°C

Es ist kein isosbestischer Punkt zu erkennen, folglich sind mehrere Spezies beteiligt. Da der beobachtete Charge-Transfer-Übergang des gebildeten Eisen(III)peroxo-Komplexes deutlich intensiver ist als die beobachtete Bande der Eisen(IV)oxo-Verbindung, lässt sich nicht feststellen, ob die Bildung des $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_u)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ -Komplexes parallel zur Bildung der Eisen(IV)-Verbindung stattfindet, oder ob sich der Eisen(III)peroxo-Komplex mit Base aus dem Eisen(IV)oxo-Komplex bildet.

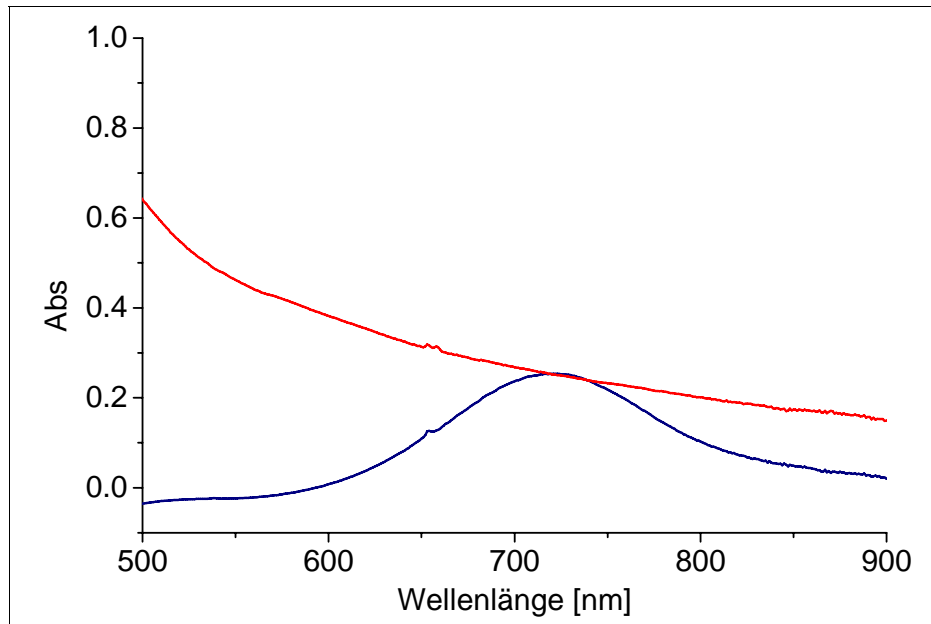


Abb. 5-13: Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ mit 1 eq Base (NaOH) in Wasser bei 0°C

Um dies zu untersuchen wird eine 1 mM Lösung von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ in Wasser durch Zugabe von Iodosobenzol zum Eisen(II)-Komplex erzeugt. Zu dieser Lösung wird nun ein Äquivalent an Base gegeben. Man beobachtet sofort ein rasches Verschwinden der Bande bei 715 nm, also eine Zersetzung der Eisen(IV)-Spezies, nicht jedoch die Bildung einer Bande bei 660 nm. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)$ -Verbindung nicht aus dem Eisen(IV)oxo-Komplex und Base bildet.

5.4. Reaktion von $[Fe^{II}(L_o)]^{2+}$ mit Wasserstoffperoxid

Alle bisher beschriebenen Experimente wurden mit dem $Fe(L_u)$ -System durchgeführt, da dieses für seine Fähigkeit zur Bildung stabiler Intermediate bekannt ist. Das Besondere an den pentadentaten Bispidonliganden ist die Möglichkeit, die Reaktivität, wie bereits beschrieben, durch gezielte Veränderung an der Ligandengeometrie einzustellen. Durch Substitution am tertiären Amin N^7 anstelle von N^3 blockiert

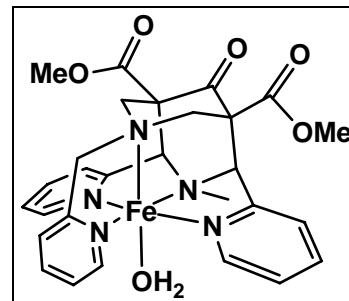


Abb. 5-14: $[Fe(L_o)(H_2O)]^{2+}$

man im Eisenkomplex die Position in der Ebene der beiden Pyridinringe. Die labilere Position senkrecht zu dieser Ebene ist nun frei. Der so erhaltene Eisenkomplex $[Fe(L_o)]^{2+}$ (Abb. 5-14) ist im Gegensatz zu $[Fe(L_u)]^{2+}$ ein aktiver Katalysator. Bemerkenswert ist, dass sich die Produktverteilung in Markierungsexperimenten und die Selektivität bezüglich der Oxidationsprodukte der beiden Komplexe kaum unterscheidet. Allerdings existiert ein großer Unterschied bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit, so erhält man mit $[Fe(L_o)]^{2+}$ unter den Standardbedingungen der Katalyse (Reaktionszeit von 30 Minuten) eine TON von 5^[28], während man mit $[Fe(L_u)]^{2+}$ eine quasi stöchiometrische Reaktion mit einer TON von 1 beobachtet. Verlängert man die Reaktionszeit jedoch auf 5 Stunden, erhöht sich die TON im reaktiveren $[Fe(L_o)]^{2+}$ System lediglich auf 6, während sie bei $[Fe(L_u)]^{2+}$ auf 5 ansteigt.

Die Besonderheit von $[Fe(L_u)]^{2+}$ ist, bedingt durch die vergleichsweise geringe Reaktivität, die Möglichkeit, Intermediate, die im Fall von $[Fe(L_o)]^{2+}$ zu reaktiv sind, abzufangen und zu charakterisieren. Wählt man nun Bedingungen, mit denen die höchste Konzentration an $Fe^{IV}O$ im $Fe(L_u)$ -System erreicht wurde (Citrat-Puffer, pH = 5.9, 0°C), erkennt man auch bei Verwendung von $[Fe^{II}(L_o)]^{2+}$ die Bildung einer Bande bei 710 nm. Diese Bande bildet sich innerhalb von 10 s, verschwindet allerdings auch sehr schnell wieder. Zusätzlich ist die Intensität sehr gering. Wenn man davon ausgeht, dass sich ebenfalls eine Eisen(IV)oxo-Verbindung vergleichbar mit dem $Fe(L_u)$ -System bildet, erhält man eine maximale Ausbeute von etwa 10%. Diese Konzentration ist auch bei Verwendung von angereichertem ^{57}Fe zu gering, um ein Mössbauer-Spektrum aufzunehmen. Aus diesem Grunde ist ein Beweis für die Existenz einer Eisen(IV)oxo-Spezies von $[Fe(L_o)]^{2+}$ in Wasser sehr schwierig oder gar nicht möglich.

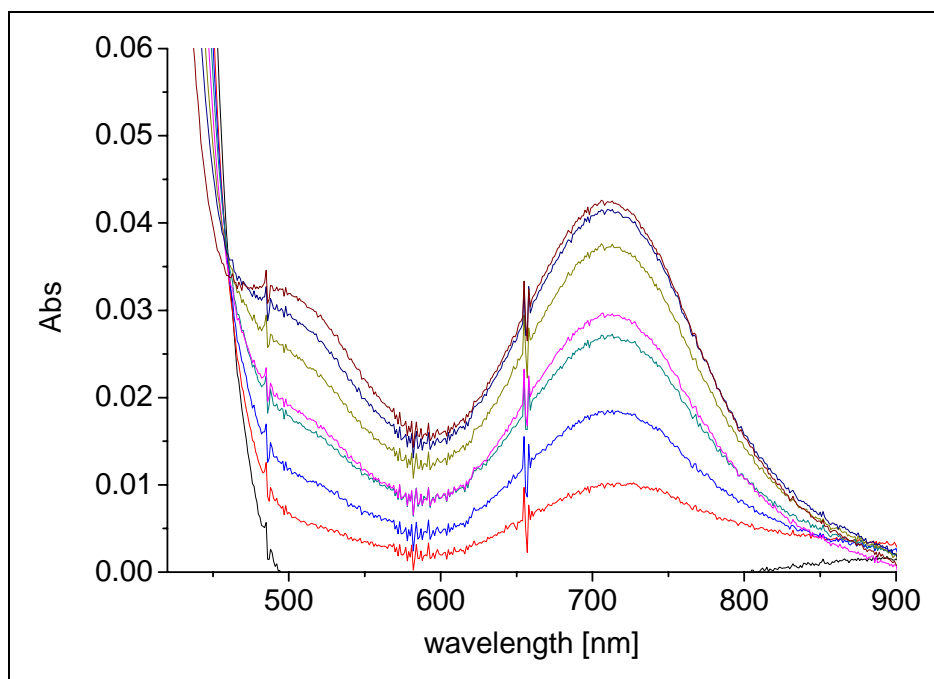


Abb. 5-15: Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L}_o)(\text{solv.})]^{2+}$ mit H_2O_2 in wässriger Lösung (0.05 M Citrat-Puffer, pH = 5.9, 0°C); Bildung der Bande innerhalb von 10 s

Diese Spezies ist aber von besonderem Interesse, da Derivate des $\text{Fe}(\text{L}_o)$ -Systems gezeigt haben, dass sie als potentielle Bleichreagenzien in Waschmitteln aktiv sind^[30]. Hinweise darauf, dass eine hochvalente Eisenspezies unter diesen Bedingungen auftreten kann und unter Umständen als oxidierende Spezies wirkt, sind wichtig, um eine gezielte Optimierung des Katalysators zu ermöglichen.

6. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Reaktivität von nicht-Häm Eisen(II)-Komplexen mit Sauerstoff untersucht. Als Liganden dienten substituierte 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanone, so genannte Bispidone. Die verwendeten tetra- und pentadentaten Liganden L, L_o und L_u besitzen ein N₄ bzw. N₅ Donorset und zeichnen sich durch ihre hohe Rigidität und Präorganisation aus. Die untersuchten Eisen(II)-Komplexe befinden sich dicht an der Grenze zwischen high- und low-spin Zustand und weisen interessante magnetische Eigenschaften auf. So liegt der Komplex des pentadentaten Liganden L_u abhängig vom Lösungsmittel entweder in high- oder in low-spin Konfiguration vor. Der Eisen(II)-Komplex des tetradentaten Liganden L hingegen zeigt eine temperaturabhängige Besetzung der Spinzustände. Bei tieferer Temperatur misst man ein Sinken des magnetischen Momentes und entsprechend eine höhere Besetzung des low-spin Zustandes.

In einem Teil der Arbeit wurde die katalytische Oxidation von Olefinen betrachtet. Hier wurde speziell das Fe(L)-System untersucht. Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid in Acetonitril beobachtet man sowohl eine *cis*-Dihydroxylierung als auch eine Epoxidierung der eingesetzten Substrate. Man stellt unter aeroben Reaktionsbedingungen eine andere Produktverteilung zwischen Diol und Epoxid als unter anaeroben Bedingungen fest. Die Verschiebung der Produktverteilung kann mit dem Einbau von molekularem Sauerstoff aus der Luft in das Epoxid erklärt werden, was durch Verwendung von ¹⁸O markiertem Sauerstoff nachgewiesen werden konnte. Das erhaltene *cis*-Diol bildet sich unabhängig von der Gegenwart molekularen Sauerstoffs; es wird ausschließlich durch Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid gebildet, was durch Verwendung von ¹⁸O markiertem Wasserstoffperoxid belegt werden konnte. So zeigte sich, dass sich die Produkte auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen bilden und es sich somit nicht um zwei konsekutive Oxidationsschritte handelt. Das beobachtete temperaturabhängige Verhalten lässt außerdem auf eine stabile Zwischenstufe im Katalysezyklus der Epoxidierung schließen.

Bei den oben beschriebenen Untersuchungen wurde gleichzeitig festgestellt, dass die in der Vergangenheit auftretenden Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf zwei falschen Annahmen beruhen. So konnte zum einen gezeigt werden, dass die Reaktion nicht

wie angenommen nach 35 Minuten beendet ist. Es ist möglich die Effektivität der Reaktion von einer TON (*turn over number*) von 4.2 auf 8.1 bei entsprechend längerer Reaktionszeit fast zu verdoppeln. Zum anderen wurde festgestellt, dass die Reaktion nicht wie ursprünglich angenommen mit 1-Methylimidazol sofort gequencht sondern nur deutlich verlangsamt wird. Wird unter anaeroben Bedingungen gearbeitet, muss folglich auch das verwendete Methylimidazol entgast sein, da sonst der eingebrachte Sauerstoff in den Produkten, speziell im gebildeten Epoxid, wieder gefunden wird und er somit das Ergebnis verfälscht.

Zusammenfassend ließ sich ein Mechanismusvorschlag formulieren, der alle bisher gemachten Beobachtungen erklärt.

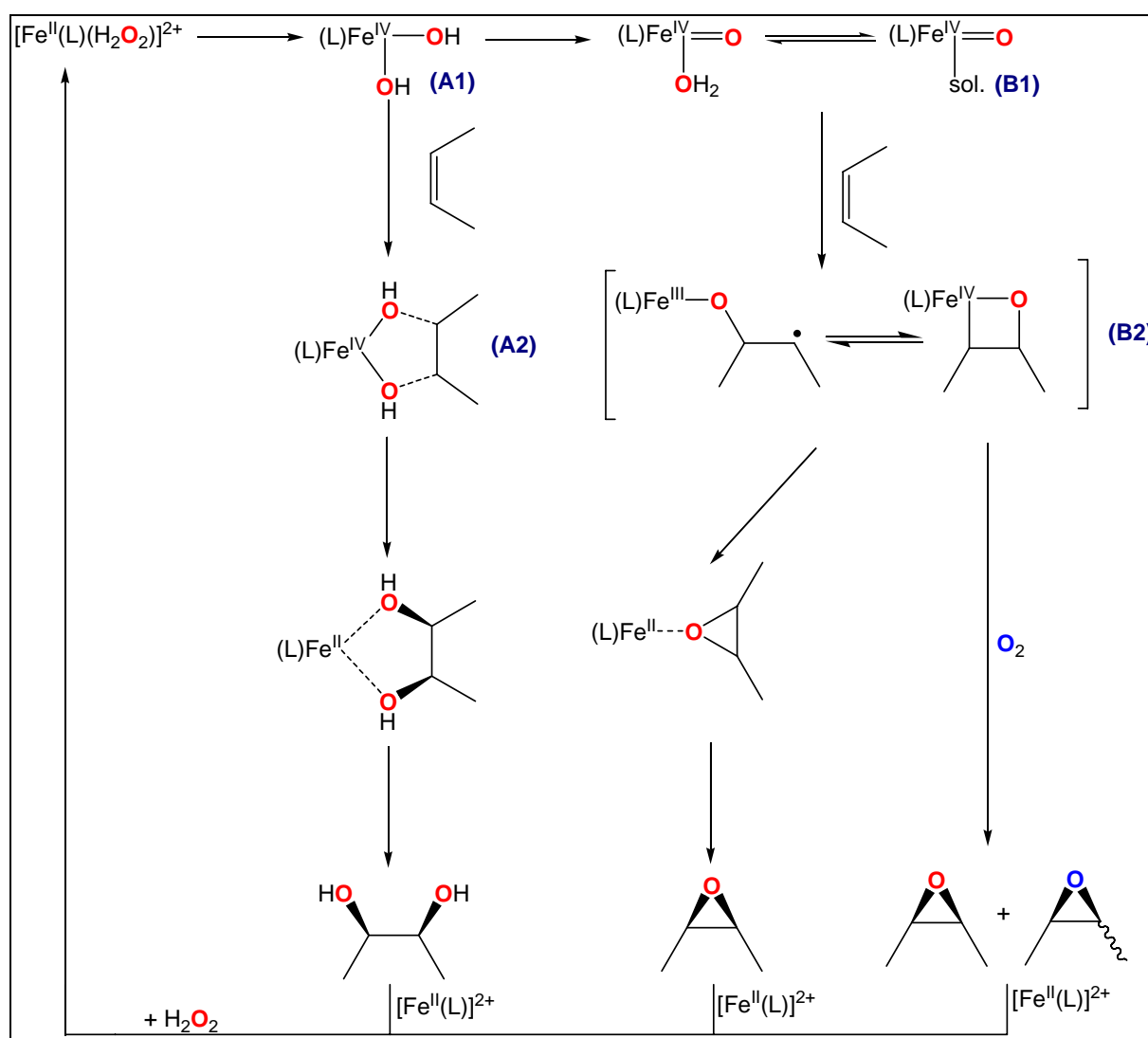


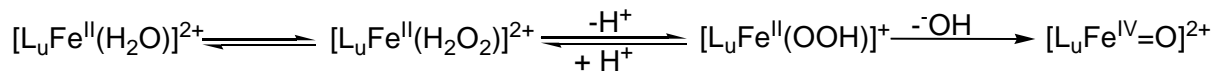
Abb. 6-1: Katalysezyklus der Oxidation von Olefinen mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]^{2+}$

In einem anschließenden Abschnitt der Arbeit wurde sich mit der Charakterisierung von reaktiven Eisen-Sauerstoff-Intermediaten beschäftigt. Im Fe(L)-System konnte die Existenz einer Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Spezies durch entsprechende Wahl von Lösungsmittel und Temperatur wahlweise im low-spin ($S = 0.5$) oder als high-spin ($S = 2.5$) Zustand vorliegt. Wählt man als Lösungsmittel Acetonitril, das nicht nur in der Lage ist, an die vakanten Stellen des Metallkomplexes zu koordinieren sondern gleichzeitig auch ein starkes Ligandenfeld induziert, beobachtet man überwiegend die low-spin Spezies. In nicht-koordinierenden Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder auch Nitromethan, beobachtet man hingegen ausschließlich die high-spin Eisen(III)alkylperoxo-Verbindung, was durch eine Reihe von spektroskopischen Methoden wie Resonanz-Raman- und ESR-Untersuchungen belegt werden konnte. Je nach gezielt gewähltem Spinzustand wird entweder die Eisen-Sauerstoff-, oder aber die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aktiviert. Durch DFT-Rechnungen mit diesen Verbindungen konnten die gemessenen Schwingungsspektren in hoher bis sehr hoher Übereinstimmung zum Experiment vorhergesagt werden. Auch die relative Nähe zur Spin-Crossover-Grenze konnte reproduziert werden. Es zeigte sich, dass sich die verwendeten quantenchemischen Methoden gut zur Beschreibung dieser Art von Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen eignen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde über die Untersuchung einer hochvalenten Eisen(IV)oxo-Verbindung des Fe(L_u)-Systems in Wasser berichtet. Der Ligand L_u stellt ein pentadentates Derivat von L dar. Die beobachtete Eisen(IV)-Verbindung bildet sich in Wasser nach der Zugabe von Iodosobenzol in hoher Ausbeute und konnte mittels UV-Vis-NIR- und Mössbauer-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei Zugabe von Wasserstoffperoxid zu $[\text{Fe}(\text{L}_u)]^{2+}$ in Wasser in einem pH-Bereich von pH = 2 bis 7. Damit konnte erstmals die Existenz einer stabilen hochvalenten Eisenspezies unter Fenton-Bedingungen nachgewiesen werden.

Die hohe sterische Abschirmung des Metallzentrums verlangsamt die Zerfallsreaktion derart, dass die Bildungs- schneller als die Zerfallsreaktion wird. Vor allem die üblicherweise auftretende Synproportionierung von gerade gebildeter Eisen(IV)-Verbindung mit noch nicht reagiertem Eisen(II)-Komplex zu zwei Eisen(III) ist zwar möglich aber sehr langsam. Das Verhältnis von Zerfalls- zu Bildungsreaktion limitiert allerdings die mögliche Ausbeute der

Spezies auf maximal 40% in reinem Wasser, auch bei hohem Wasserstoffperoxidüberschuss. Weiterhin zeigte sich, dass die Bildungsgeschwindigkeit und die erhaltene Ausbeute der Ferrylverbindung stark vom gewählten pH-Wert abhängt. So sinken sowohl Ausbeute als auch Geschwindigkeit in saurem Milieu. Die beobachtete Abhängigkeit lässt hier, aufgrund ihrer sigmoidalen Form auf einen Deprotonierungsschritt einer Eisen(II)-Verbindung schließen.



Formel 6-1: Bildung einer hochvalenten Eisenoxo-Spezies aus $[\text{Fe}(\text{L}_u)]^{2+}$ durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid in Wasser

Fasst man alle experimentellen Beobachtungen zusammen, scheint es sich bei der Bildung der Eisen(IV)oxo Spezies um eine direkte Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(IV) zu handeln.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeines

Chemikalien

Alle kommerziell erwerblichen Chemikalien wurden soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung wie gekauft verwendet. Die Bispidonliganden L, L_u und L_o^[19, 44] wurden gemäß Standard-Literaturvorschriften dargestellt. Die Konzentration der H₂O₂-Lösung wurde mittels Titration mit KMnO₄ bestimmt. Cycloocten wurde vor der Verwendung destilliert, *cis*-2-Hepten wurde vor der Verwendung über Silikagel gereinigt. Das bei den Markierungsexperimenten verwendete H₂¹⁸O₂, H₂¹⁸O und ¹⁸O₂ wurden bei ICON Isotopes erworben.

Gaschromatographie

Die Gaschromatogramme wurden aufgenommen an einem Varian Gerät GC-3900, ausgestattet mit einer Alltech AT-1701 Säule (Länge 30m, Innendurchmesser 0.25 mm) und einem FI-Detektor. Hierbei wurde für die Experimente mit Cycloocten und *cis*-2-Hepten dasselbe Temperaturprogramm verwendet (70°C (5 min halten), 200°C (Rate 10°C/min, 5 min halten), 250°C (Rate 40°C/min, 1 min halten). Als interner Standard wurde 1 ml einer 6.788 mM Lösung von Naphthalin in Acetonitril verwendet.

GC/MS-Spektren wurden aufgenommen an einem Fisons Gerät GC 8000, ausgerüstet mit einem MD 800 Massendetektor. Als Säule wurde analog zu den GC-Experimenten eine Alltech AT-1701 Säule verwendet. Auch hier wurde dasselbe Temperaturprogramm verwendet.

Massenspektrometrie

Electrospray-Ionisierungs-Massenspektroskopie (ESI-MS) wurde auf einem Bruker BioTOF II time-of-flight Spektrometer aufgenommen. Bei Messung von hochaufgelösten Spektren wurde als interner Standard Polyethylenglycol (PEG) verwendet.

Sauerstoffkonzentration in Lösung

Zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Lösung wurde ein Yellow Springs Instrument 5000, Biological Oxygen Monitor, und eine Clark-Elektrode, ebenfalls von YSI, verwendet.

UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden mit einem J&M Tidas II und einem HP 8453A Gerät gemessen. Für am HP 8453A Spektrometer gemessene Tieftemperatur-Spektren kam ein USP-203 Kryostat von UNISOKU Scientific Instruments zur Anwendung.

ESR-Spektroskopie

ESR-Spektren wurden gemessen auf einem Bruker EPP300 Spektrometer, ausgerüstet mit einem Oxford ESR910 Helium Kryostat und einem Oxford Temperatur Controller, und einem Bruker ELEXSYS E500 Spektrometer, ausgerüstet mit einem Flüssigstickstoff-Kryostat.

Resonanz-Raman-Spektroskopie

Resonanz-Raman-Spektren wurden auf einem Acton AM-506 Spektrometer (1200-groove grating) mit holografischen Kaiser Super-Notch Filtern und einem mit flüssigem Stickstoff gekühltem (LN-1100PB) CCD Detektor von Princeton Instruments mit einer optischen Auflösung von 4 bzw. 2 cm^{-1} aufgenommen. Es wurde ein Argon-Krypton Laser von Spectra Physics in einer back-scattering Anordnung an einer durch flüssigen Stickstoff gefrorenen Probe auf einem Gold-Kühlfinger verwendet.

Mössbauer-Spektroskopie

Die Aufnahme der Mössbauer-Spektren und die Interpretation der Daten wurden von A. Stubna und E. Münk an der Carnegie-Mellon University in Pittsburgh, Pennsylvania, USA durchgeführt.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mittels der Evans-Methode durchgeführt^[88-90]. Die Messung selbst wurde auf einem Bruker ARX 200 und einem Varian VXR 300 NMR-Spektrometer durchgeführt.

Elementaranalyse

Quantitative Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg oder von Atlantic Microlab (Norcross, GA, USA) durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 200 Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Als interner Standard diente in allen Fällen das jeweils verwendete deuterierte Lösungsmittel.

Potentiometrische Titration

Potentiometrische Titrationsen wurden mit 20 ml Proben mit einer Metallkomplekonzentration von 1 mM durchgeführt. Die Messung wurde mit einem Metrohm pH-Meter, ausgerüstet mit einer 6.0202.100 Elektrode und der automatischen Bürette 665 durchgeführt. Titriert wurde mit einer carbonatfreien und entgasten 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung. Für jede Messung wurden 120-240 Titrationspunkte aufgezeichnet. Während der Titration wurde durch einen Stickstoffstrom über der Lösung die Abwesenheit von Kohlendioxid und Sauerstoff sichergestellt. Alle pH Messungen wurden bei konstanter Ionenstärke ($\mu = 0.1 \text{ M NaBF}_4$) und konstanter Temperatur ($T = 298 \text{ K}$) durchgeführt. Die Dissoziationskonstante wurde mit dem Programm Hyperquad berechnet, als zusätzliche Datenpunkte flossen Absorptionsmessungen in die Analyse, aufgenommen mit einem J&M TIDAS II Spektrophotometer, ausgerüstet mit einer externen Tauchsonde (Helma 661.202UVS), ein.

Computerchemische Methoden

Alle Strukturen wurden mit Gaussian 03^[91] in der Gasphase optimiert. Verwendet wurde die DFT Methode B3LYP^[92] mit dem Basissatz 6-31G(d)^[93]. Es wurde ein vereinfachtes System des Bispidon-Liganden L verwendet, in dem die Estergruppen an C1 und C5 durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Aus Kristallstrukturen ist der Einbau eines Wassermoleküls und damit die Umwandlung der Ketofunktion an C9 in ein Hydrat bekannt, was allerdings bei den Rechnungen vernachlässigt wurde. Zu allen optimierten Strukturen wurden Frequenzrechnungen ausgeführt, um diese als Minimum auf der Energiehyperfläche zu bestätigen und die ZFE-Korrektur zu ermitteln. Die Frequenzen wurden zum Vergleich mit experimentellen Spektren mit einem Faktor von 0.9804 skaliert, wie für diese Methode und diesen Basissatz üblich.

7.2. Synthese und Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.2 mmol des Liganden werden in 2 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 0.2 mmol Metallsalz in 2 ml Acetonitril gegeben. Nach 4 h Rühren wird die Lösung auf 0.5 ml eingengt und mit 5 ml Diethylether versetzt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.2.1. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Synthese gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift. Das Rohprodukt wurde zweimal aus MeCN/Ethylacetat umkristallisiert.

Elementaranalyse

(M = 721.98)

ber. (%)	C 38.26	H 4.47	N 7.74
gef. (%)	C 37.67	H 4.55	N 7.78

UV-Vis

MeCN: 302 nm ($\epsilon = 310 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 373 nm ($\epsilon = 630 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 422 nm ($\epsilon = 408 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Schulter)

H₂O: 313 nm ($\epsilon = 560 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 373 nm ($\epsilon = 1473 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

¹H-NMR (200.13 MHz):

d³-MeCN, $\delta = 213$ (s, 2H, N-CHH'-C), 202 (s, 2H, CH), 121 (s, 2H, **H**_{py,ortho}), 61 (s, 2H, N-CHH'-C), 51 (s, 2H, **H**_{py,meta}), 47 (s, 2H, **H**_{py, meta}), 39 (s, 2H, **H**_{py,para}), 22 (s, 3H, NCH₃), 6.2 (s, 6H, OCH₃), 6.4 (s, 3H, NCH₃)

7.2.2. $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$



Synthese gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift. Die Synthese wurde unter inerter Atmosphäre mit entgasten Lösungsmitteln geführt. Das Rohprodukt wurde zweimal aus entgastem Dichlormethan umkristallisiert.

Elementaranalyse

(M = 792.46)

ber. (%)	C 37.89	H 3.31	N 7.07
gef. (%)	C 37.37	H 3.31	N 6.99

UV-Vis

MeCN: 302 nm ($\epsilon = 856 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Schulter), 373 nm ($\epsilon = 896 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 547 nm ($\epsilon = 31 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Schulter)

MeOH: 304 nm ($\epsilon = 609 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Schulter), 382 nm ($\epsilon = 1158 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

 μ_{eff}

MeCN: 4.9 B.M.

R. Raman (413 nm):

$\nu = 640, 884, 1290 \text{ cm}^{-1}$

7.2.3. $[\text{Fe}(\text{L}_{\text{u}})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ **$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_5\text{O}_5 \cdot \text{MeCN}$**

Synthese gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift. Das Rohprodukt wurde zweimal aus MeCN/Ethylacetat umkristallisiert.

Elementaranalyse

(M = 786.07)

ber. (%)	C 45.84	H 4.10	N 10.69
gef. (%)	C 45.69	H 4.17	N 10.79

UV-Vis

MeCN: 363 nm ($\epsilon = 2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 445 nm ($\epsilon = 4259 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 554 nm ($\epsilon = 334 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

H₂O: 322 nm ($\epsilon = 1274 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 404 nm ($\epsilon = 1620 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

 μ_{eff}

MeCN: diamagnetisch

d⁴-MeOH: 4.48 B.M.

D₂O: 5.04 B.M.

¹H-NMR (200.13 MHz)

D₂O, $\delta = 292$ (s, 1H, **H**_{py_u, ortho}), 202 (s, 2H, N-**CHH'**-C), 176 (s, 4H, **CH**, **H**_{py, ortho}), 165 (s, 1H, **H**_{py_u, para}), 92 (s, 3H, N**CH**₃), 54 (s, 2H, **H**_{py, meta}), 44 (s, 4H, N-**CH**₂-Py,

$\mathbf{H}_{\text{py, meta}}$), 36 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{meta}}$), 22 (s, 2H, $\mathbf{H}_{\text{py, para}}$), 18 (s, 4H, N-CHH'-C), 14 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \beta}$), 5 (s, 6H, OCH₃)

$\mathbf{d}^3\text{-MeCN}$, $\delta = 9.53$ (s, 2H, $\mathbf{H}_{\text{py, ortho}}$), 9.15 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{ortho}}$), 7.76 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{meta}}$), 7.73 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{meta}}$), 7.63 (s, 2H, $\mathbf{H}_{\text{py, meta}}$), 7.60 (s, 4H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \beta}$, $\mathbf{H}_{\text{py, meta}}$), 7.39 (s, 3H, CH₃CN), 7.05 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{para}}$), 6.85 (s, 2H, $\mathbf{H}_{\text{py, para}}$), 5.10 (s, 2H, N-CH₂-Py), 3.80 (s, 10H, OCH₃, CH₂), 2.91 (s, 3H, N-CH₃CN), 2.80 (s, 1H, CH), 2.73 (s, 1H, CH)

Säurekonstante in Wasser

pK_a = 7.6

7.2.4. [Fe(L_o)(H₂O)](BF₄)₂·H₂O

C₂₈H₂₉B₂F₈FeN₅O₅·2H₂O

Synthese gemäß allgemeiner Arbeitsvorschrift. Allerdings wurde die Synthese in Methanol statt Acetonitril geführt. Das Rohprodukt wurde über Sepherdex CM-25 säulenchromatographisch gereinigt.

Elementaranalyse

(M = 781.05)

ber. (%)	C 43.06	H 4.26	N 8.97
gef. (%)	C 43.16	H 4.29	N 8.96

UV-Vis

MeCN: 384 nm (1976 ε = M⁻¹cm⁻¹), 427 nm (1400 ε = M⁻¹cm⁻¹)

H₂O: 308 nm (ε = 885 M⁻¹cm⁻¹), 387 nm (ε = 1710 M⁻¹cm⁻¹)

μ_{eff}

MeCN:	4.44 B.M.
d ⁴ -MeOH:	4.74 B.M.
D ₂ O:	5.36 B.M.

¹H-NMR (200.13 MHz)

$\mathbf{D}_2\mathbf{O}$, $\delta = 202$ (s, 2H, N-CHH'-C), 187 (s, 4H, CH, $\mathbf{H}_{\text{py, ortho}}$), 176 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{ortho}}$), 78 (s, 3H, NCH₃), 44 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{meta}}$), 59 (s, 2H, $\mathbf{H}_{\text{py, meta}}$), 57 (s, 2H, N-CH₂-Py), 44 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{meta}}$), 21 (s, 2H, $\mathbf{H}_{\text{py, para}}$), 18 (s, 2H, N-CHH'-C), 5 (s, 6H, OCH₃), -16 (s, 1H, $\mathbf{H}_{\text{py}_u, \text{para}}$)

7.3. Katalytische Oxidation von Olefinen

7.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem auf 25°C thermostatisierten Gefäß werden 2.1 µmol $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 2.1 mmol des entsprechenden Olefins in MeCN gelöst, so dass sich ein Gesamtvolumen von 2.7 ml ergibt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten werden 0.3 ml einer 70 mM Lösung von H_2O_2 in MeCN (21.0 µmol) mittels einer Spritzenpumpe unter heftigem Rühren zugetropft. Nach der Zugabe rührt man weitere 5 Minuten. Wird die Reaktion unter inerter Atmosphäre durchgeführt, werden alle Lösungen vor der Verwendung entgast.

Zur Aufarbeitung der Reaktion werden 0.1 ml entgastes 1-Methylimidazol und 1.0 ml Acetanhydrid zur Reaktionslösung gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird mit Eis hydrolysiert und erneut 15 Minuten gerührt. Durch diesen Vorgang wird das entstandene Diol acetalisiert. Nun wird 1.0 ml einer 6.788 mM Naphtalin-Lösung in MeCN als interner GC-Standard zugegeben und das Gemisch mit zweimal 5 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 1 M Schwefelsäure, gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Die so aufgearbeitete Produktlösung wird mittels GC analysiert. Als Produkte werden bei der Oxidation von Cycloocten Cyclooctenoxid (*Epoxid*), Cyclooctanon (*Keton*) und *cis*-1,2-Cyclooctendiol (*Diol*) gefunden. Bei Oxidation von *cis*-2-Hepten beobachtet man die Bildung von 2,3-(R,S)-Heptendiol (*cis-Diol*), 2,3-(S,R)-Heptendiol (*trans-Diol*), 2,3-(R,S)-Heptenoxid (*cis-Epoxid*) und 2,3-(S,R)-Heptenoxid (*trans-Epoxid*).

Zur Verifikation der Ergebnisse wurden alle Messungen mindestens zweifach durchgeführt.

7.3.2. Oxidation von Cycloocten, variable Temperatur

Die Oxidation wird nach den unter 7.3.1. beschriebenen Bedingungen durchgeführt, als Olefin wird Cycloocten verwendet. Die Temperatur wird in 5°C Schritten von 20 bis 35°C variiert. Die Katalyse wird sowohl an der Luft als auch unter Argon durchgeführt.

Tab. 7-1: Oxidation von Cyclooctene an der Luft

Temperatur [°C]	Epoxid [μmol]	Keton [μmol]	Diol [μmol]
20	4.23	0.28	2.33
25	4.02	0.37	3.28
30	5.96	0.32	3.55
35	6.19	0.31	4.63

Tab. 7-2: Oxidation von Cycloocten unter Argon

Temperatur [°C]	Epoxid [μmol]	Keton [μmol]	Diol [μmol]
20	1.64	0.45	2.90
25	1.65	0.46	3.06
30	1.71	0.48	3.18
35	1.67	0.42	3.16

7.3.3. Oxidation von Cycloocten, Verwendung von ^{18}O markierten Substanzen

Die Oxidation wird nach den unter 7.3.1. beschriebenen Bedingungen durchgeführt, als Olefin wird Cycloocten verwendet. Es werden a) eine $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ -Lösung verwendet, b) 1000eq H_2^{18}O zugegeben bzw. c) die Reaktion unter $^{18}\text{O}_2$ Atmosphäre durchgeführt.

a) $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$:

Die 70.0 mM H_2O_2 -Lösung wird unter Verwendung von 2.5 % $\text{H}_2^{18}\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2^{18}\text{O}_2 / \text{H}_2^{16}\text{O}_2 = 9:1$) durch Verdünnung mit MeCN hergestellt.

b) H_2^{18}O :

Zur Substrat/Katalysator-Lösung wird vor Zugabe des Wasserstoffperoxids ^{18}O markiertes Wasser ($\text{H}^{18}\text{O}_2 / \text{H}^{16}\text{O}_2 = 9:1$) (42 μl) zugegeben und zehn Minuten bei 25°C gerührt.

c) $^{18}\text{O}_2$:

Vor Beginn der H_2O_2 -Zugabe wird die Substrat/Katalysator-Lösung mit $^{18}\text{O}_2$ gesättigt. Während der Reaktion ist darauf zu achten, dass ein leichter O_2 Überdruck (5-10 psi) herrscht.

Zur Analyse der Isotopenverteilung wurden GC/MS Spektren aufgenommen.

Tab.7-3: Oxidation von Cycloocten, ^{18}O -Markierungsexperimente

Label	Bedingung	Epoxid %(^{18}O)	Diol	
			%($^{18}\text{O}^{16}\text{O}$)	%($^{18}\text{O}^{18}\text{O}$)
$\text{H}_2^{18}\text{O}_2$	Luft	27 %	3 %	97 %
$\text{H}_2^{18}\text{O}_2$	Argon	47 %	4 %	93 %
H_2^{18}O	Luft	2 %	3 %	0 %
H_2^{18}O	Argon	6 %	8 %	3 %
$^{18}\text{O}_2$	---	75 %	2 %	4 %
$^{18}\text{O}_2^*$	Ar	30 %	0 %	0 %
$\text{H}_2^{18}\text{O}_2^{**}$	Luft	25 %	4 %	93 %

* Die Reaktion wurde unter Argon geführt. Im Anschluss (nach 35 Minuten) wurde mit $^{18}\text{O}_2$ begast und 15 Minuten intensiv gerührt, bevor 1-Methylimidazol und Acetanhydrid hinzu gegeben wurden.

** Unter Beibehaltung der übrigen Reaktionsbedingungen, wurde die Reaktionszeit von 35 auf 1020 Minuten erhöht.

7.3.4. Oxidation von Cycloocten, variable Reaktionszeit

Die Oxidation wird nach den unter 7.3.1. beschriebenen Bedingungen durchgeführt, als Olefin wird Cycloocten verwendet. Nach der Zugabe der H_2O_2 -Lösung über 30 Minuten, werden 5, 25, 85 und 985 Minuten weitergerührt.

Tab.7-4: Oxidation von Cycloocten mit variabler Reaktionszeit

Gesamtzeit [min]	Epoxid [μmol]	Keton [μmol]	Diol [μmol]
35	5.1	0.4	3.7
60	5.8	0.3	4.3
120	7.0	0.3	5.3
390	10.4	0.5	5.7
1020	11.3	0.4	5.9

7.3.5. Oxidation von *cis*-2-Hepten, variable Temperatur

Die Oxidation wird nach den unter 7.3.1. beschriebenen Bedingungen durchgeführt, als Olefin wird *cis*-2-Hepten verwendet. Die Temperatur wird in 5°C Schritten von 20 bis 35°C variiert.

Tab.7-5: Oxidation von *cis*-2-Hepten an der Luft

Temp. [°C]	Epoxid [μmol]		Diol [μmol]	
	cis	trans	cis	trans
20	1.89	0.49	3.22	0.30
25	2.44	0.61	3.89	0.35
30	2.41	0.70	3.71	0.21
35	2.72	0.85	4.12	0.29

Tab.7-6: Oxidation von *cis*-2-Hepten unter Argon

Temp. [°C]	Epoxid [μmol]		Diol [μmol]	
	cis	trans	cis	trans
20	1.28	n.f.	3.63	0.38
25	1.26	n.f.	3.72	0.44
30	1.09	n.f.	3.44	0.34
35	1.08	n.f.	3.58	0.30

7.3.6. Oxidation von Cycloocten in Gegenwart von 1-Methylimidazol

Die Oxidation wird nach den unter 7.3.1. beschriebenen Bedingungen durchgeführt, als Olefin wird Cycloocten verwendet. Allerdings wird die Reaktionslösung vor Zugabe des Wasserstoffperoxids mit 0.1 ml 1-Methylimidazol versetzt. Nach Beendigung der H_2O_2 -Zugabe wird weitere 5 Minuten gerührt und schließlich 1 ml Acetanhydrid zugegeben. Nun wird nach der oben beschriebenen Standardprozedur verfahren.

Ausbeute Diol: 1.64 μmol

Ausbeute Epoxid: 1.32 μmol

7.3.7. Messung der Katalase-Aktivität in Wasser

In einem auf 25°C thermostatisierten Gefäß werden 3 ml einer $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ Lösung in Wasser unterschiedlicher Konzentration unter starkem Rühren mit einem großen Überschuss einer wässrigen H_2O_2 -Lösung (0.1 ml, 0.098 M) versetzt. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration in Lösung wird über die Zeit mittels einer Clark-Elektrode bestimmt. Nach 5 Minuten ist die Reaktion abgeschlossen.

Die Messung erfolgt in einem gasfreien Raum. Die erhaltenen Messwerte (% Sauerstoff in Lösung) werden auf die Stoffmenge Sauerstoff umgerechnet. Hierbei entspricht ein Wert von 100% Sättigung in reinem Sauerstoff bei 25°C und Normaldruck einer Sauerstoffkonzentration von 1.24 mM in Wasser.

Tab.7-7: Messung der Katalase-Aktivität von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ in H_2O

Fe [μmol]	0.050	0.100	0.151	0.201
t = 1 min [(O_2) μmol]	0.011	0.151	0.190	0.320
t = 2 min [(O_2) μmol]	0.030	0.173	0.225	0.404
t = 3 min [(O_2) μmol]	0.041	0.192	0.234	0.426
t = 5 min [(O_2) μmol]	0.052	0.214	0.233	0.435

7.4. Reaktive Eisen-Sauerstoff Intermediate

7.4.1. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit Wasserstoffperoxid und Iodosobenzol

Wasserstoffperoxid:

Zu einer 1 mM Lösung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN werden bei -40°C 2 eq H_2O_2 gegeben. Die H_2O_2 -Lösung wird durch Verdünnen einer 30% H_2O_2 -Lösung in Wasser mit MeCN hergestellt.

Iodosobenzol:

Zu einer 1 mM Lösung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN werden bei -40°C , 0°C und 25°C unter starkem Rühren 25 eq festes PhIO gegeben.

meta-Chlorperbenzoesäure:

Zu einer 1 mM Lösung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN wird bei -40°C und -20°C 1 eq einer Lösung von mCPBA in Acetonitril gegeben.

In allen Fällen erkennt man eine Änderung des elektronischen Spektrums im Bereich von $\lambda = 300\text{--}400\text{ nm}$. Beim Erwärmen der Lösungen auf rt tritt aber keine Änderung im optischen Spektrum mehr auf. Folglich handelt es sich in keinem der Fälle um ein Intermediat.

7.4.2. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit Superoxid

Zu einer 1 mM Lösung $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ in MeOH werden bei -40°C 2 eq KO_2 , gelöst in MeOH, gegeben. Die KO_2 -Lösung wird direkt vor der Zugabe hergestellt. Die Reaktion wird im Spektrophotometer verfolgt. Man erkennt eine Abnahme der Bande bei $\lambda = 400\text{ nm}$ ($\epsilon = 1300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und eine neue Bande bei $\lambda = 440\text{ nm}$ ($\epsilon = 1750\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Weiterhin beobachtet man eine schwache Bande bei 780 nm . Beide Banden verschwinden oberhalb einer Temperatur von -20°C .

Bei Verwendung von MeCN und CH_2Cl_2 als Lösungsmittel beobachtet man unter den gleichen Bedingungen im optischen Spektrum lediglich die schwache Bande bei $\lambda = 780\text{ nm}$, die ebenfalls beim Erwärmen abnimmt.

UV-Vis

MeOH: $\lambda = 440 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1750 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $\lambda = 780 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

ESR

$g = 9.4, 7.4, 5.6, 4.3$

Resonanz-Raman (453 nm)

$\nu = 640 \text{ cm}^{-1}, 884 \text{ cm}^{-1}, 1113 \text{ cm}^{-1}, 1218 \text{ cm}^{-1}, 1290 \text{ cm}^{-1}$

ESI-MS

MeOH: $m/z = 588$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, 556 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CH}_3\text{O})_2]^+$, 525 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CH}_3\text{O})]^+$

d^4 -MeOH: $m/z = 598$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CD}_3\text{O})_2(\text{CD}_3\text{OD})]^+$, 562 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CD}_3\text{O})_2]^+$, 528 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CD}_3\text{O})]^+$

7.4.3. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit Alkylhydroperoxid

In Acetonitril

Zu einer 1 mM Lösung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in MeCN werden bei -40°C 2 eq $t\text{BuOOH}$ gegeben. Die $t\text{BuOOH}$ -Lösung wird durch Verdünnen einer 70% $t\text{BuOOH}$ -Lsg. in H_2O mit MeCN hergestellt. Man beobachtet innerhalb von 15 Minuten die Bildung einer tiefblauen Spezies, die innerhalb weiterer 20 Minuten wieder zerfällt.

Bei Verwendung von MeCN / CH_2Cl_2 im Verhältnis 1:4 kann bis -60°C gekühlt werden. Die Bildung der Spezies dauert unter diesen Bedingungen 60 Minuten. Die beobachteten spektroskopischen Eigenschaften sind identisch mit denen der in reinem MeCN hergestellten Spezies. Bei Verwendung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ erhält man dieselbe Spezies wie bei Verwendung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$.

UV-Vis

MeCN: $\lambda = 605 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

ESR

$g = 1.97, 2.13, 2.16, (4.3)$ (bei 130K)

Resonanz-Raman (568 nm)

$\delta(t\text{bu}) = 487 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Fe-O}) = 694 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{O-O}) = 790 \text{ cm}^{-1}$

ESI-MS

MeCN: $m/z = 275.24$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})(\text{MeCN})]^{2+}$, 282.63 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OMe})(\text{MeCN})]^{2+}$,
 284.16 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{O}^t\text{Bu})]^{2+}$, 643.14 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})]^+$, 659.91 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})(\text{OTf})]^+$, 674.01
 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OMe})(\text{OTf})]^+$, 676.94 $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L})(\text{OH})_2(\text{OTf})]^+$, 683.06 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})(\text{OTf})]^+$

In Dichlormethan

Zu einer 1 mM Lösung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ in CH_2Cl_2 werden bei -40°C 2 eq $^t\text{BuOOH}$ gegeben. Die $^t\text{BuOOH}$ -Lösung wird durch Verdünnen einer 5 M $^t\text{BuOOH}$ -Lsg. in Nonan durch CH_2Cl_2 hergestellt. Man beobachtet innerhalb von 15 Minuten die Bildung einer tiefblauen Spezies, die innerhalb von 20 Minuten wieder zerfällt.

Bei Verwendung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ muss eine Mischung von MeNO_2 / CH_2Cl_2 im Verhältnis 1:4 verwendet werden, da der Komplex in reinem Dichlormethan nicht löslich ist. Die beobachteten spektroskopischen Eigenschaften sind identisch mit den gemachten Beobachtungen bei $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OTf})_2]$.

UV-Vis

CH_2Cl_2 : $\lambda = 570 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

ESR

130K: $g = 8.9, 7.7, 6.5, 5.6, 4.3$

4K: $g = 1.97, 2.13, 2.16$

Resonanz. Raman (568 nm):

$\delta(^t\text{bu}) = 470 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Fe-O}) = 652 (662) \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{O-O-}^t\text{Bu}) = 845 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{O-O-}^t\text{Bu}) = 875 \text{ cm}^{-1}$

Reaktion mit Pyridin-N-oxid in Acetonitril

Man bildet die Alkylperoxo-Spezies in MeCN wie oben beschrieben. Bei maximaler Absorption (nach etwa 15 Minuten) gibt man einen 25fachen Überschuss an Pyridin-N-oxid hinzu. Man beobachtet einen Blau-Shift im optischen Spektrum. Im ESR kann man die Bildung einer high-spin Fe^{III} -Spezies beobachten.

UV-Vis

MeCN: $\lambda = 580 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Reaktion mit Pyridin-N-oxid in Dichlormethan

Man bildet die Alkylperoxo-Spezies in CH_2Cl_2 wie oben beschrieben. Bei maximaler Absorption (nach etwa 15 Minuten) gibt man einen 25fachen Überschuss an Pyridin-N-oxid hinzu. Man beobachtet einen Blau-Shift im optischen Spektrum.

UV-Vis

CH_2Cl_2 : $\lambda = 540 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

ESR Sättigungsmessung

Eine 1 mM Lösung der Eisenalkylperoxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in MeCN wird bei 2 K im ESR mit unterschiedlichen Mikrowellenenergien gemessen. Die Intensität des Signals bei $g = 4.3$ ist annähernd proportional zur Quadratwurzel der eingesetzten Leistung. Das Signal bei $g = 2.1$ hingegen ist ab einer Leistung von 25 mW deutlich gesättigt (die Intensität steigt nicht mehr linear zur Wurzel der Leistung, sondern deutlich langsamer).

Tab.7-8: ESR Sättigungsmessung von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OO}^t\text{Bu})(\text{MeCN})]^{2+}$

Mikrowellenleistung [mW]	Intensität (g = 4.3)	Intensität (g = 2.1)
200	2246	13243
100	1866	13223
50	1515	12100
25	1159	9944
12.5	852	7844
6.25	615	5817
3.125	427	4241
1.5625	297	3000
0.78125	207	2176
0.390625	141	1530
0.195313	94	1083

7.5. Bildung einer Eisen(IV)oxo-Verbindung in Wasser

7.5.1. Bildung der Fe^{IV} oxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$ mit Iodosobenzol

Zu einer 1 mM Lösung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ in Wasser wird ein Überschuss (30 eq) festes Iodosobenzol gegeben und eine halbe Stunde bei rt gerührt. Die Lösung färbt sich von gelb nach blass-blau.

UV-Vis

$\lambda = 300 \text{ nm}$ ($\epsilon = >3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 550 nm ($\epsilon = 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 715 nm ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

HR-ESI-MS

$m/z = 293.5741$ $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$, theoret.: 293.5734), 302.5790 ($[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, theoret.: 302.5790), 692.1623 ($[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)]^+$, theoret.: 692.1603)

Mössbauer

$\delta = 0.015 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.68 \text{ mm/s}$.

Magnetische Suszeptibilität

$\mu_{\text{eff}} = 3.282 \text{ B.M.}$

7.5.2. Bildung der Fe^{IV} oxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$ mit H_2O_2

a.) in neutralem Wasser

Zu einer 1 mM Lösung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ in Wasser werden bei 0°C verschiedene Konzentrationen einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Die Bildung von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}_u)]^{2+}$ wird im Spektrophotometer beobachtet. Es werden die Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig von den eingesetzten H_2O_2 -Konzentrationen gemessen und mittels einer Reaktionskinetik erster Ordnung gefittet, um die Geschwindigkeitskonstante k zu ermitteln.

Tab.7-9: Bildungsgeschwindigkeit der $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ -Spezies in H_2O bei 0°C

eq(H_2O_2)	k [s^{-1}]	Abs bei 715 nm
0.07	0.012	0.006
0.14	0.017	0.033
0.35	0.010	0.064
0.7	0.027	0.071
1.4	0.028	0.060
2.1	0.080	0.088
3.5	0.083	0.102
4.2	0.124	0.125
7.0	0.232	0.095
10.0	0.263	0.087
17.5	0.423	0.135
25.0	0.650	0.144
35.0	0.850	0.152

Reaktivität von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ **mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$**

Mit exakt 1 eq Iodosobenzol und wässriger $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ -Lösung (1 mM) wird, wie oben beschrieben, eine Fe^{IV} -Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung gibt man nun 1 eq in Wasser gelöstes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$. Der Reaktionsverlauf wird im Spektrophotometer verfolgt. Man beobachtet ein Verschwinden der Bande bei 715 nm innerhalb von 500 s.

mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$

Analog zu a.) wird eine Fe^{IV} -Lösung hergestellt. Zu dieser gibt man nun 1 eq an wässrigem $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$. Auch hier wird die Reaktion im Spektrophotometer verfolgt. Man beobachtet ein Verschwinden der Bande bei 715 nm innerhalb von 10 s.

Aktivierungsparameter

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter mittels Eyring-Gleichung wird die Bildungskonstante der $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ -Verbindung bei den Temperaturen 0°, 5°, 10°, 15°, 25°C und unterschiedlichen Konzentrationen an H_2O_2 ermittelt.

Tab.7-10: Bestimmung der Aktivierungsparameter in H_2O bei Zugabe von 10 eq H_2O_2

eq(H_2O_2)	k(0°C)	k(5°C)	k(10°C)	k(15°C)	k(25°C)	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
2.1	0.0797	0.0982	0.1047	0.1199	0.1726	19.95	-145.5
3.5	0.0834	0.1904	0.2059	0.2640	0.3609	33.22	-140.9
7.0	0.2219	0.2715	0.2985	0.4332	0.7642	21.22	-142.7
17.5	0.3723	(0.1748)	0.5569	0.7680	0.8937	28.35	-148.7
35.0	0.8508	1.0560	1.2663	1.7039	2.0446	22.17	-164.0
mittel						24.98	-148.4

b.) in saurer wässriger Lösung

Durch Verdünnung von 70% Perchlorsäure mit dest. Wasser wird der gewünschte pH-Wert eingestellt. In dieser Lösung wird $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ gelöst, so dass sich eine Konzentration von 1 mM ergibt. Zu 2 ml dieser Lösung werden nun 0.1 ml wässrige H_2O_2 -Lösung (10 eq) gegeben. Die Bildung der Bande bei 715 nm und somit die Bildung von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert wird im Spektrophotometer beobachtet.

Tab.7-11: Bestimmung von Bildungsgeschwindigkeit und Ausbeute der Eisen(IV)-Verbindung in saurer Lösung bei 0°C und Zugabe von 10eq H_2O_2

pH	k [s^{-1}]	Abs. bei 715 nm
1.5	0.082	0.040
2.3	0.115	0.049
2.8	0.197	0.061
3.1	0.241	0.072
4.4	0.266	0.094
5.6	0.259	0.093
7.0	0.273	0.087

c.) in Citratpuffer

Mit 0.1 M wässriger Zitronensäure und der entsprechenden Menge an 0.1 M wässriger Na-Citrat-Lösung wird der gewünschte pH-Wert eingestellt. Die Pufferlösung wird auf eine Konzentration von 0.05 M verdünnt. Mit dieser Lösung wird nun eine 1 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_{\text{u}})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ -Lösung hergestellt und bei 0°C nach Zugabe von 10 eq H_2O_2 die Reaktion mit H_2O_2 im Spektrophotometer verfolgt.

Tab.7-12: Bestimmung von Bildungsgeschwindigkeit und Ausbeute in 0.05 M Citratpufferlösung bei 0°C und Zugabe von 10 eq H_2O_2

pH	k [s^{-1}]	Abs. bei 715 nm
2.2	0.180	0.048
2.5	0.099	0.050
2.9	(0.144)	0.107
3.7	0.051	0.131
4.6	0.037	0.201
5.6	0.027	0.219
6.0	0.026	0.233

d.) in Acetatpuffer

Mit 0.1 M wässriger Essigsäure und der entsprechenden Menge an 0.1 M wässriger Na-Acetat-Lösung wird der gewünschte pH-Wert eingestellt. Die Pufferlösung wird auf eine Konzentration von 0.05 M verdünnt. Mit dieser Lösung wird nun eine 1 mM $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_{\text{u}})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ -Lösung hergestellt und bei 0°C nach Zugabe von 10 eq H_2O_2 die Reaktion mit H_2O_2 im Spektrophotometer verfolgt.

Tab.7-13: Bestimmung von Bildungsgeschwindigkeit und Ausbeute in 0.05 M Acetatpufferlösung bei 0°C und Zugabe von 10 eq H₂O₂

pH	k [s ⁻¹]	Abs. bei 715 nm
3.0	0.214	0.103
3.3	0.207	0.109
3.7	0.208	0.155
4.6	0.160	0.214
5.9	0.153	0.244

Aktivierungsparameter

Die Aktivierungsparameter werden bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Dazu werden die Geschwindigkeitskonstanten bei Temperaturen von 0°, 5°, 10°, 15° und 25°C bestimmt und mittels Eyring-Gleichung die Aktivierungsenthalpie und -entropie errechnet.

Tab.7-14: Bestimmung der Aktivierungsparameter in Acetatpuffer bei Zugabe von 10 eq H₂O₂

pH	k(0°C)	k(5°C)	k(10°C)	k(15°C)	k(25°C)	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
3.3	0.2068	0.2482	0.2622	0.3472	0.5265	22.84	-174.0
3.7	0.2077	0.2514	0.3609	0.3648	0.5854	25.23	-164.8
4.6	0.1867	0.2124	0.2906	0.3560	0.4991	25.36	-165.5
5.9	0.1527	0.2061	0.2477	0.2445	0.4350	23.68	-172.9
mittel						24.28	-169.3

7.5.3. Bildung der Fe^{III}peroxo-Verbindung [Fe^{III}(L_u)(O₂)]⁺ mit KO₂

Zu einer 2 mM Lösung [Fe^{II}(L_u)(MeCN)](BF₄)₂ in Wasser werden 10 eq in Wasser gelöstes KO₂ gegeben. Die gelbe Lösung färbt sich innerhalb von Minuten tiefblau. Die gebildete Spezies zerfällt innerhalb von einigen Stunden bei rt.

UV-Vis

$$\text{H}_2\text{O}: \lambda = 660 \text{ nm } (\epsilon = 590 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$$

Resonanz-Raman (647 nm)

$$\nu(\text{FeO}) = 486 \text{ cm}^{-1}, \nu(\text{OO}) = 832 \text{ cm}^{-1}$$

ESR

130 K: $g = 9.9, 8.9, 5.1, 4.3, 3.5$.

7.5.4. Bildung der Fe^{III} peroxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_u)(\text{O}_2)]^+$ mit H_2O_2

Zu einer 2 mM Lösung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_u)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ in wässriger NaOH-Lösung ($\text{pH} = 13$) werden 10 eq H_2O_2 in Wasser gegeben. Man erhält sofort einen Farbumschlag von gelb nach tiefblau. Die Spezies ist stabil für mehrere Stunden.

UV-Vis

H_2O : $\lambda = 660 \text{ nm}$ ($\epsilon = 590 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Resonanz-Raman (647 nm)

$\nu(\text{FeO}) = 486 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{OO}) = 832 \text{ cm}^{-1}$.

7.5.5. Stabilität der Fe^{IV} oxo-Verbindung in basischem Milieu

Zu einer mittels PhIO hergestellten Lösung von $[\text{Fe}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ (siehe 7.5.1.) gibt man bei rt 1 eq Base (wässrige NaOH Lösung) und verfolgt die Reaktion im Spektrophotometer.

Die Bande bei 720 nm verschwindet innerhalb weniger Sekunden.

7.5.6. Bildung der Fe^{IV} oxo-Verbindung $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_o)(\text{O})]^{2+}$

Zu einer 1 mM Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_o)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ in einer wässrigen Citrat-Pufferlösung ($c = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 5.8$) werden bei 0°C 10 eq wässriges H_2O_2 gegeben. Die Reaktion wird spektrophotometrisch verfolgt. Innerhalb von 10 s bildet sich eine Bande bei 710 nm, die allerdings direkt zerfällt und nach 100 s wieder komplett verschwunden ist. Überträgt man die optischen Eigenschaften des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}_u)(\text{O})]^{2+}$ Systems, entspricht dies der Bildung einer Fe^{IV} -Spezies mit bis zu 10% Ausbeute (nach 10 s).

8. Literatur

- [1] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235.
- [2] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.
- [3] B. Meunier, S. P. d. Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947.
- [4] S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2175.
- [5] I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Pestko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615.
- [6] D. R. Boyd, G. N. Sheldrake, *Nat. Prod. Rep.* **1998**, *15*, 309.
- [7] K. Lee, D. T. Gibson, *J. Bacteriol.* **1996**, *289*, 3353.
- [8] D. T. Gibson, S. M. Resnick, K. Lee, J. M. Brand, D. S. Torok, L. P. Wackett, M. J. Schocken, B. E. Haigler, *J. Bacteriol.* **1995**, *177*.
- [9] D. T. Gibson, R. E. Parales, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2000**, *11*, 236.
- [10] P. C. K. Lau, V. D. Lozenzo, *Environ. Sci. Biotechnol.* **1999**, *124*.
- [11] L. Que, Jr., *Nat. Struct. Biol.* **2000**, *7*, 182.
- [12] E. L. Hegg, L. Que, Jr., *Eur. J. Biochem.* **1997**, *250*, 625.
- [13] M. D. Wolfe, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 829.
- [14] C. Mannich, P. Mohs, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 608.
- [15] K. W. Merz, R. Haller, *Pharm. Acta. Helv.* **1963**, *442*.
- [16] R. Jeyaraman, S. Avila, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 149.
- [17] G. S. Smith, M. D. Tompson, K. D. Berlin, E. M. Holt, B. J. Scherlag, P. E., R. Lazzara, *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 1.
- [18] G. D. Hosken, R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1363.
- [19] T. Siener, A. Cambareri, U. Kuhl, W. Englberger, M. Haurand, B. Koegel, U. Holzgrabe, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3746.
- [20] U. Holzgrabe, E. Erciyas, *Arch. Pharm* **1992**, *325*, 657.
- [21] U. Holzgrabe, A. Samhammer, R. Haller, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 551.
- [22] C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, R. Ferrari, M. Heydt, M. Kerscher, S. Kuwata, G. Laurenczy, G. A. Lawrence, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8145.

- [23] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5750.
- [24] H. M. Irving, R. J. P. Williams, *Nature* **1948**, 162, 746.
- [25] H. M. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
- [26] P. Comba, M. Merz, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1711.
- [27] D. J. Gallagher, S. Wu, N. A. Nikolic, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8148.
- [28] M. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. L. d. Laorden, R. Mas-Ballesté, M. Merz, L. Que, Jr., *Angew. Chem., Int. Ed.*, *accepted* **2006**.
- [29] A. Gogoll, H. Grennberg, A. Axen, *Organometallics* **1997**, 16, 1167.
- [30] H. Börzel, P. Comba, R. Hage, M. Kerscher, A. Lienke, M. Merz, *Vol. WO0248301 A1 (2002-10-17)*, **2002**.
- [31] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 407.
- [32] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, Jr., T. Wistuba, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1283.
- [33] J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman, *Active Oxygen in biochemistry*, Chapman and Hall, Glasgow, **1995**.
- [34] L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2607.
- [35] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2841.
- [36] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2625.
- [37] D. T. Gibson, *Microbial Degradation of Organic Molecules*, Marcel Dekker, New York, **1984**.
- [38] L. Shu, J. C. Nesheim, K. Kauffmann, E. Münck, J. D. Lipscomb, L. Que, Jr., *Science* **1997**, 275, 515.
- [39] J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *Biochemistry* **2003**, 42, 7497.
- [40] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Muenck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, 299, 1037.
- [41] N. Aliaga-Alcalde, S. DeBeer George, B. Mienert, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2968.
- [42] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, J. Lawrence Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3026.

- [43] M. Klopstra, G. Roelfes, R. Hage, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 846.
- [44] M. Merz, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2002**.
- [45] C. L. d. Laorden, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2006**.
- [46] A. M. i. Payeras, R. Y. N. Ho, M. Fujita, L. Que, Jr, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4944.
- [47] D. E. van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4824.
- [48] P. Comba, H. Rohwer, *submitted* **2006**.
- [49] K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 672.
- [50] J.-J. Girerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Structure & Bonding* **2000**, *97*, 145.
- [51] W. H. Richardson, V. F. Hodge, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4012.
- [52] G. Merényi, J. Lind, L. Engman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1994**, *12*, 2551.
- [53] N. Lehnert, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8271.
- [54] N. Lehnert, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12802.
- [55] J. Kaizer, M. Costas, L. Que, Jr., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3671.
- [56] J.-U. Rohde, S. Torelli, X. Shan, M. H. Lim, E. J. Klinker, J. Kaizer, K. Chen, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16750.
- [57] H. J. H. Fenton, *Chem. News* **1876**, *33*, 190.
- [58] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc. Proc.* **1894**, *10*, 157.
- [59] D. Chiu, F. Kuypers, B. Lubin, *Semin. Hematol.* **1989**, *26*, 257.
- [60] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford Univ. Press, **1999**.
- [61] A. Sigel, H. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [62] D. Harman, *Modern Aging Research, Vol. Vol. 8*, Alan R. Liss. Inc., New York, **1986**.
- [63] D. Harmann, *Antioxid. Redox Signal.* **2003**, *5*, 557.
- [64] F. Haber, J. J. Weiss, *Proc. R. Soc.* **1934**, 147.
- [65] W. C. Bray, M. H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2124.
- [66] H. B. Dunford, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 311.
- [67] S. Goldstein, D. Meyerstein, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 547.
- [68] F. Gozo, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2001**, *171*, 1.
- [69] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, T. Matsushita, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 409.
- [70] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 155.

- [71] P. A. MacFaul, D. D. M. Wayner, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 159.
- [72] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125.
- [73] M. Masarwa, H. Cohen, D. Meyerstein, D. L. Hickman, A. Bakac, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4293.
- [74] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, *Free Radic. Biol. Med.* **1993**, *15*, 435.
- [75] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3665.
- [76] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306.
- [77] V. Balland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Gired, T. A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301.
- [78] C. V. Sastri, M. S. Seo, M. J. Park, K. M. Kim, W. Nam, *Chem. Commun.* **2005**, 1405.
- [79] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472.
- [80] M. P. Jensen, M. Costas, R. Y. N. Ho, J. Kaizer, A. M. i. Payeras, E. Münck, L. Que, Jr., J.-U. Rohde, A. Stubna, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10512.
- [81] P. G. Debrunner, *Vol. Vol. III* (Eds.: B. Lever, H. B. Gray), VCH, New York, **1989**, pp. 137.
- [82] A. Bassan, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 106.
- [83] F. Buda, B. Ensing, M. C. Gribnau, E. J. Baerends, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2775.
- [84] H. S. Harned, R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *36*, 973.
- [85] M. G. Evans, N. Uri, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 224.
- [86] G. K. Johnson, J. E. Baumann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2774.
- [87] A. S. Wilson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3509.
- [88] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
- [89] D. F. Evans, G. V. Fezakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1931.
- [90] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [91] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O.

- Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03 ed., Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, **2003**.
- [92] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [93] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.